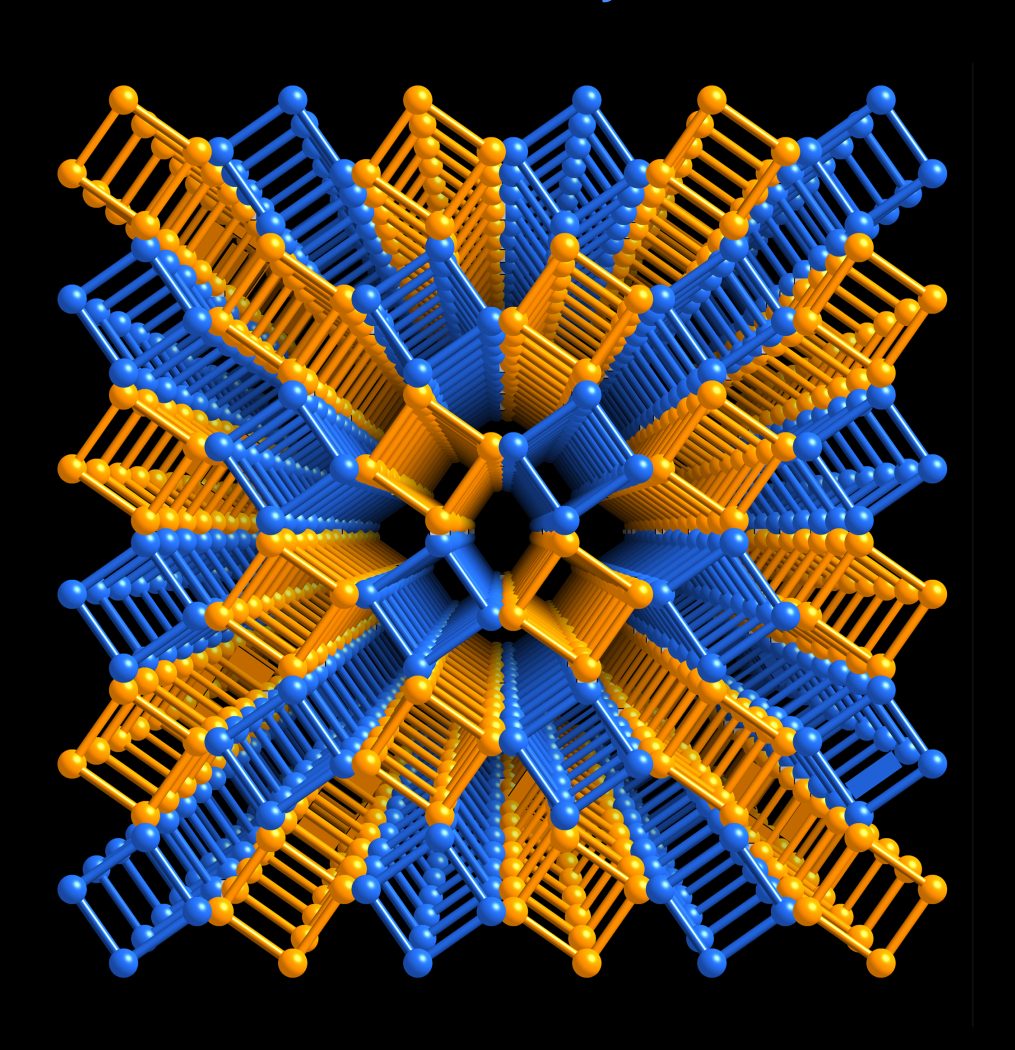
روعة التماثل في الكيمياء

مقدمة مختصرة

محمد صبري أحمد عبد المطلب



روعة التماثل في الكيمياء

روعة التماثل في الكيمياء

مقدمة مختصرة

تأليف
أ. د. محمد صبري أحمد عبد المطلب



روعة التماثل في الكيمياء

محمد صبري أحمد عبد المطلب

الطبعة الأولى ٢٠١٥م
رقم إيداع ٢٠١٥/٥٤٦٦
جميع الحقوق محفوظة للناشر مؤسسة هنداوي للتعليم والثقافة
المشهرة برقم ٨٨٦٢ بتاريخ ٢٦ / ٨ / ٢٠١٢

مؤسسة هنداوي للتعليم والثقافة
إن مؤسسة هنداوي للتعليم والثقافة غير مسئولة عن آراء المؤلف وأفكاره
وإنما يعبِّر الكتاب عن آراء مؤلفه
٥٤ عمارات الفتح، حي السفارات، مدينة نصر ١١٤٧١، القاهرة
جمهورية مصر العربية
تليفون: ٢٢٧٠٦٣٥٢ ٢٠٢ + **فاكس:** ٣٥٣٦٥٨٥٣ ٢٠٢ +
البريد الإلكتروني: hindawi@hindawi.org
الموقع الإلكتروني: http://www.hindawi.org

عبد المطلب، محمد صبري أحمد.
روعة التماثل في الكيمياء: مقدمة مختصرة/تأليف أ. د. محمد صبري أحمد عبد المطلب.
تدمك: ٦ ٢٧٥ ٧٦٨ ٩٧٧ ٩٧٨

١-الكيمياء

أ-العنوان

٥٤٠

تصميم الغلاف: إيهاب سالم.

المحتويات

إهداء

إلى أفراد أسرتي:

أ. د. إنتصارات محمد حسن الشبكي، د. نجوى عبد المطلب،
د. يسرا عبد المطلب، د. محمد عبد المطلب، د. أحمد هنداوي.

وإلى حفيداتي:

ياسمين، ومي، وليلى، ونور.

وإلى جميع أفراد مدرستي العلمية.

مقدمة

ينتاب الفضول كثيرًا من المهتمين بالعلم عندما يشاهدون رموزًا وأكوادًا مثل:

$$a_{1g}, t_{2u}, C_s, D_{3h}, C_{2v}, \ldots$$

ولا يعرفون لها معنًى. والكثير من دارسي علوم الكيمياء والفيزياء فاتتهم معرفة أهمية التماثل بالنسبة إلى الجزيئات الكيميائية، وما تمثِّله من قيمة للروابط والأشكال الهندسية والخصائص الطيفية.

وهذا الكتاب موجَّه إلى كل مَن يعشق جمال التماثل بصفة عامة؛ فالجمال من حولنا نراه في إبداع الفنان القدير؛ في العمارة والفن الإسلامي، في النبات والحيوان والحشرات، والإنسان (بعض الأمثلة موضحة في الصورة (انظر صفحة ١٠)). فلا يحتاج القارئ إلى معرفة مسبقة بعلوم الكيمياء أو الفيزياء أو حتى الرياضيات. والكتاب موجَّه بصفة خاصة إلى كل مهتمٍّ بالعلوم الحديثة على كل المستويات، وبالأخص إلى الكيميائيين والفيزيائيين والرياضيين. فنحن هنا معنيُّون بالأشكال الهندسية للمركَّبات الكيميائية قبل أي شيء؛ فالتماثل في الجزيئات الكيميائية ومعالجته بنظرية المجموعات الرياضية هو من مفاتيح العلوم، وهو من أهم الأسس والمتطلَّبات الأوَّلية لفهم كل ما يتعلَّق بالتركيب الكيميائي Chemical Structure، وبالأوربيتالات Orbitals، سواء الذرية Atomic، أو الجزيئية Molecular، وعلوم الأطياف Spectroscopy.

يتعرَّض هذا الكتاب بصورة مختصرة، لكنها وافية، للتماثل في الكيمياء، بُنيت على خبرتي لسنوات عديدة في إلقاء المحاضرات في هذا الموضوع الشائق في محاولة لشرح أهميته الكَمِّية وتطبيقاته؛ خاصةً فيما يتعلَّق بلغة هذا العلم ورموزه المتداوَلة عالميًّا،



بعض الأمثلة لروعة التماثل وإبداع الفنان القدير.

وتصنيف الآلاف من الجزيئات الكيميائية إلى عدد محدود من المجموعات بناءً على خواص تماثل هذه الجزيئات، ثم تمثيل هذه المجموعات كميًّا باستخدام الأرقام المعبِّرة عن تماثلها.

باختصار، سنرى روعة النظام في الجزيئات الكيميائية، وكيفية معالجة مشكلات الروابط والأطياف بصورة سهلة تزيد من فهمنا، وتُعمِّق من معارفنا، تمشِّيًا مع الحديث في العلم، وتزيد من قدراتنا في متابعة لغة العلوم المعاصرة. كما أن هذا الكتاب يصلح مرجعًا للدارسين في الجامعات المصرية والعربية.

وقد راعيت البساطة في التعبير، واختيار الأمثلة السهلة الدالَّة على المعاني المقصودة، والله الموفِّق.

محمد صبري أحمد عبد المطلب

القاهرة، في مارس ٢٠١٥

الفصل الأول

التماثل في الأشكال الهندسية

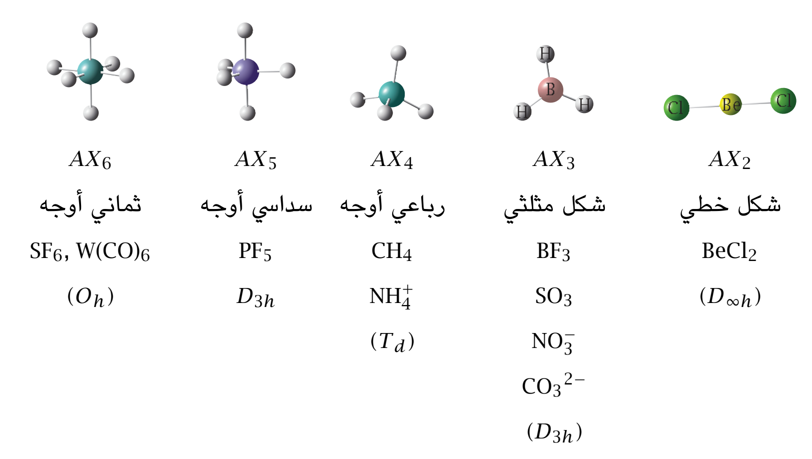
سنتعرَّف في هذا الفصل على الآتي:

(١) الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية.
(٢) عناصر التماثل وعمليات التماثل.
(٣) استخدام عمليات التماثل في بناء المجموعات بالمعنى الرياضي.
(٤) تصنيف الجزيئات الكيميائية إلى مجموعات.

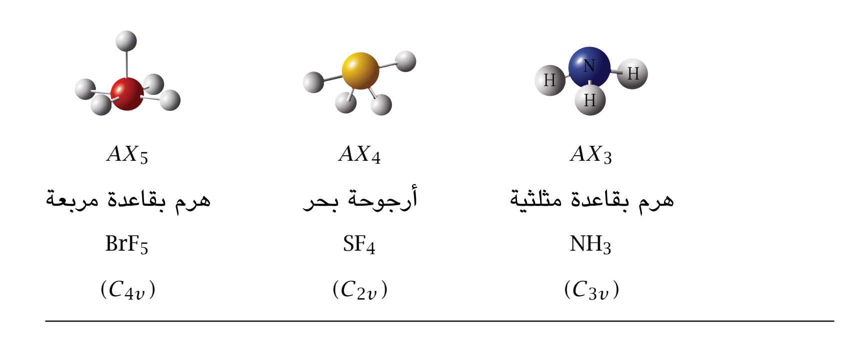
(١) الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية

بيَّنتِ القياسات بأشعة إكس أن الجزيئات الكيميائية ذات أشكال هندسية جميلة، وذرات هذه الجزيئات مرتَّبة في الفراغ بصورة منتظمة. كما أن الروابط بين هذه الذرات موجَّهة في اتجاهات محدَّدة؛ ذلك أن الترتيب يَنتج عنه استقرار هذه الجزيئات، فالترتيب يؤدِّي إلى زيادة قوى التجاذب بين الإلكترونات والأنوية، ويقلِّل من قوى التنافر بين الإلكترونات بعضها وبعضٍ وبين الأنوية بعضها وبعضٍ أيضًا. وبفحص جدول ١-١ نجد عددًا من الجزيئات الكيميائية البسيطة ذات الأشكال الهندسية المختلفة. وتحوي هذه الجزيئات ذرَّةً مركزية (A) وذرَّات طرفية (X)، رُتِّبت في صورة جمالية لتحقِّق استقرارًا لهذه الجزيئات.

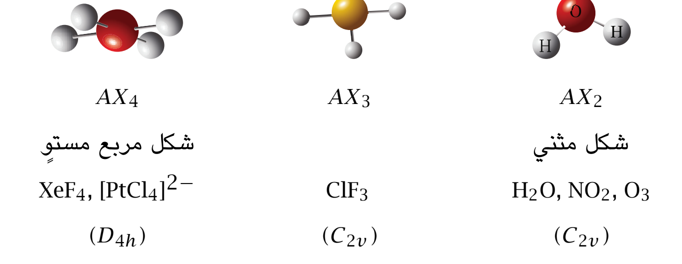
جدول ١-١: بعض الأشكال الهندسية الشائعة للجزيئات الكيميائية.



AX_2	AX_3	AX_4	AX_5	AX_6
شكل خطي	شكل مثلثي	رباعي أوجه	سداسي أوجه	ثماني أوجه
$BeCl_2$	BF_3	CH_4	PF_5	SF_6, $W(CO)_6$
$(D_{\infty h})$	SO_3	NH_4^+	D_{3h}	(O_h)
	NO_3^-	(T_d)		
	${CO_3}^{2-}$			
	(D_{3h})			

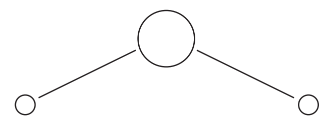


AX_3	AX_4	AX_5
هرم بقاعدة مثلثية	أرجوحة بحر	هرم بقاعدة مربعة
NH_3	SF_4	BrF_5
(C_{3v})	(C_{2v})	(C_{4v})



AX_2	AX_3	AX_4
شكل مثني		شكل مربع مستوٍ
H_2O, NO_2, O_3	ClF_3	XeF_4, $[PtCl_4]^{2-}$
(C_{2v})	(C_{2v})	(D_{4h})

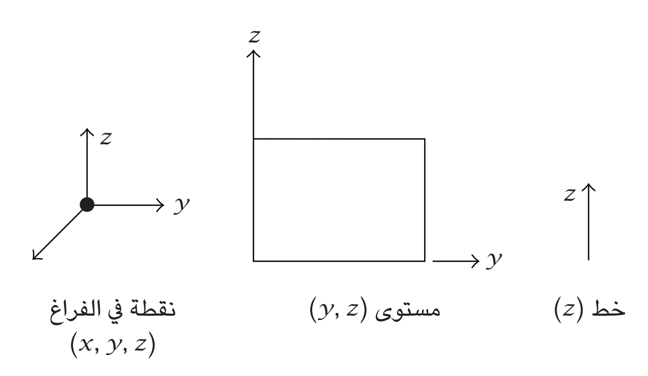
ومن الملاحظ أننا مثَّلنا الذرات بشكل كرات حجمها يختلف باختلاف نوى الذرة؛ فجزيء الماء مثلًا — الذي يحتوي على كرة كبيرة تمثِّل حجم ذرة الأكسجين الكبيرة، وكرتين صغيرتين متساويتين كلٌّ منهما تمثِّل ذرةً من ذرَّتَي الهيدروجين حسب شكل ١-١:



شكل ١-١: تمثيل جزيء الماء. مُثِّلت الذرات كدوائر للتبسيط. انظر صفحة ٨٤ لبعض الأشكال المجسمة لجزيئات كيميائية.

(٢) عناصر التماثل وعمليات التماثل

تحتوي هذه الجزيئات على ما يُعرَف بعناصر التماثل، ومن الممكن أن يكون عنصر التماثل إما خطًّا (محورًا موجَّهًا إلى اتجاه محدَّد مثل محور x أو y أو z في الهندسة الإقليدية Cartesian Coordinates)، أو يكون مستوًى (مثل مستوى (x, y)، ويسمَّى بمستوى التماثل)، أو نقطةً في الفراغ ذات أبعاد ثلاثية (x, y, z) وتسمَّى مركز التماثل (شكل ١-٢):



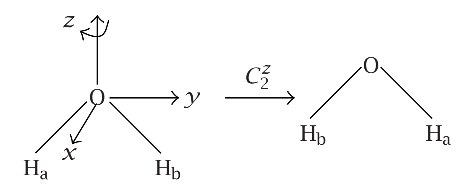
شكل ١-٢: عناصر التماثل.

فعناصر التماثل ثلاثة؛ هي: الخط (ذو بعد واحد)، والمستوى (ذو بعدين)، والنقطة في الفراغ (ذات ثلاثة أبعاد)، وتصاحب كل عنصر من عناصر التماثل عمليةٌ تماثل يُطلَق عليها اسم ورمز محدَّدان.

(٢-١) عمليات التماثل

(٢-١-١) محور التماثل وعملية الدوران

فحول الخط (الذي يُسمَّى محورًا للتماثل) يمكن إجراء عملية دوران بزاوية محدَّدة معلومة؛ بحيث يَنتج من عملية الدوران حول هذا المحور اتجاهٌ جديد للجزيء لا يمكن تمييزه من الاتجاه الأصلي الذي بدأنا به، والمثال التالي يوضح ذلك:



شكل ١-٣: محور الدوران الثنائي الرتبة وأثره على جزيء الماء.

والمثال يوضِّح أن الدوران حول محور z، ويُسمَّى C^z، بزاوية مقدارها $180°$، جعل ذرَّتَي الهيدروجين تتبادلان مكانَيهما؛ ولذلك تُسمَّى العملية C_2^z؛ حيث إن 2 هي رتبة محور الدوران (p) وتُعرف:

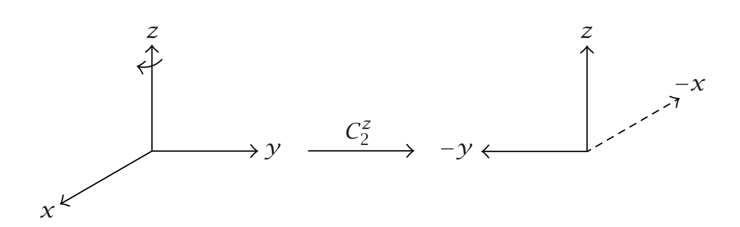
$$p = \frac{360}{\theta},$$

حيث θ هي زاوية الدوران.

والواضح من هذا المثال أن شكل الجزيء لم يتغيَّر بعد أو قبل إجراء العملية C_2^z (أي الدوران حول محور z بزاوية قدرها $180°$). والذي يوضِّح هذه العملية بيانيًّا هو تسمية ذرَّتَي الهيدروجين بذرة H_a وذرة H_b.

ويمكن التعبير عن هذه العملية بصورتين مختلفتين:

(أ) اعتبار رسم إحداثيات مركز ثقل جزيء الماء:



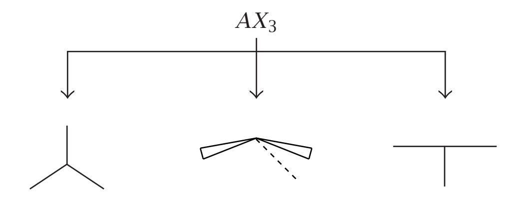
(ب) اعتبار رمزي في شكل معادلة:

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}.$$

فالأمر C_2^z أمر الإحداثيات بالدوران حول محور z بزاوية $180°$، فنقل x إلى $-x$ ونقل y إلى $-y$. وبديهيًّا يظل محور z دون تغيير؛ فالإحداثيات انتقلت إلى نفسها. ومن الملاحظ أن هذه ليست معادلة رياضية، بل طريقة للتعبير عن أثر عملية الدوران (C_2^z) على إحداثيات مركز ثقل الجزيء، الذي يقع على ذرة الأكسجين التي لا تنتقل من مكانها بديهيًّا؛ حيث إن محور الدوران يمر فيها. والجدير بالذكر أن نفس المعالَجة تسري في حالة جزيئات مثل الفورمالدهيد (CH_2O) (H–C(=O)–H)، وثاني أكسيد النيتروجين NO_2، والأوزون O_3 (O–O–O)، ومثيلاتها ستذكر فيما بعد.

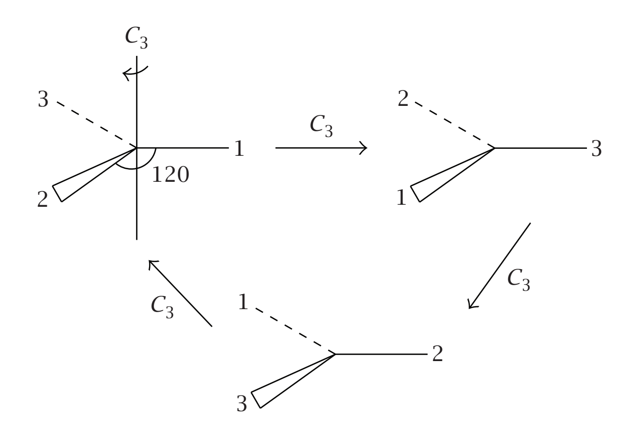
(٢-١-١-١) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة AX_3

يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الثلاثة التالية (شكل ١-٤):



شكل ١-٤: الأشكال المحتملة للمركبات AX_3.

(أ) AX_3 ذو الشكل الهندسي المثلثي المستوي،
وتمثله جزيئات SO_3 و BF_3، أو الشق الأيوني NO_3^-



ومن هذه العمليات يتضح أن إجراء عملية الدوران حول محور الدوران الثلاثي الرتبة (زاوية $\theta = 120^\circ$) ثلاث مرات يعيد الجزيء إلى نفسه؛ حيث يمكن تمثيل هذه العمليات بالصورة:

$$C_3 * C_3 * C_3 = C_3^3 = E,$$

فعلامة الضرب هنا تشير إلى إجراء العملية C_3 على الشكل الجديد الذي نشأ من إجراء C_3، وأن إجراء العملية C_3^3 يشير إلى إجراء العملية C_3 ثلاث مرات، وهي تكافئ عنصر الوحدة E؛ أي الحصول على الشكل المطابق بعد إجراء C_3^3، وكأننا لم نُجرِ أي تغيير على الاتجاه الأصلي. ومفهوم عملية الضرب هنا هو تتابع إجراء عمليات التماثل.

ويُلاحَظ أن رسم الجزيء في الصورة التالية يبين ثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة:

واحد منها هو $C_{2(1)}$؛ أي C_2 الذي يمر في الذرَّة المركزية والذرَّة الطرفية (1). وهناك أيضًا $C_{2(2)}$، وأثره هو ترك الذرة (2) في مكانها بينما تتبادل الذرَّتان (1) و(3) مكانيهما. وهناك أيضًا $C_{2(3)}$، وحوله تتبادل الذرتان (1) و(2) مكانيهما.

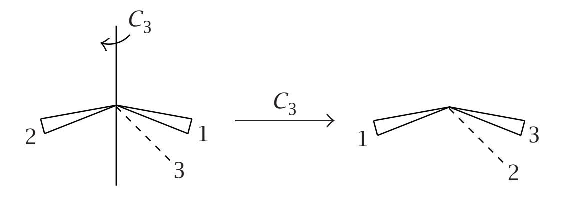
وخلاصة القول أن AX_3 المثلثي المستوي يحوي محورًا رئيسيًّا ثلاثي الرتبة C_3، يمر فقط في الذرة المركزية وينقل الذرات الطرفية بعضها إلى أماكن بعض، بجانب ثلاثة محاور ثنائية الرتبة كما بينَّا أعلاه.

ومن الجدير بالذكر أن العلاقة:

$$C_3, 3C_2$$

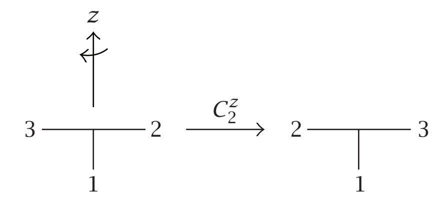
تسمَّى علاقة بينية أو داي هيدرال Dihedral، ويُرمَز لها بالرمز D_3 في هذه الحالة.

(ب) AX_3 ذو الشكل الهرمي، وتمثله الجزيئات PCl_3 و NH_3



وفي هذه الحالة لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة فقط C_3 كالمبين في الشكل.

(جـ) AX_3 على شكل حرف T



وجزيء ClF_3 له هذا الشكل الهندسي.

(٢-١-١-٢) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة AX_4

يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الأربعة في شكل ١-٥.

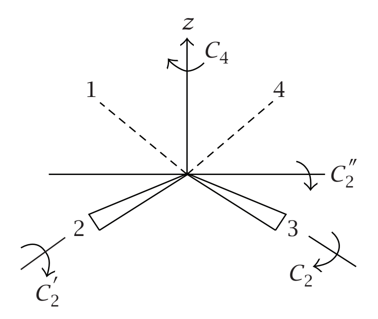
شكل ١-٥: احتمالات الأشكال الهندسية للجزيئات AX_4.

(أ) AX_4 رباعي الأوجه المثلثية

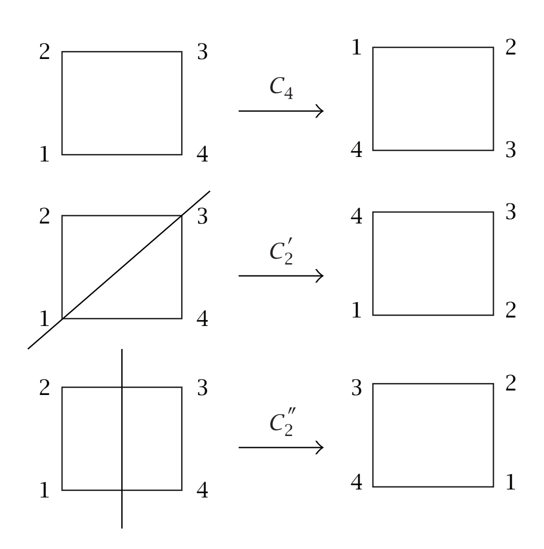
هذا الشكل الهندسي نجده في جزيئات عدة؛ منها الميثان (CH_4)، وكاتيون الأمونيوم (NH_4^+)، ومتراكب كربونيل النيكل $Ni(CO)_4$، وغيرها. ويتميز هذا الشكل الهندسي بوجود أربعة محاور دوران ثلاثية الرتبة، وثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة، يوضحها الشكل ١-٦:

شكل ١-٦: جزيء رباعي أوجه يبين تعدد محاور الدوران الثلاثية ومحاور الدوران الثنائية.

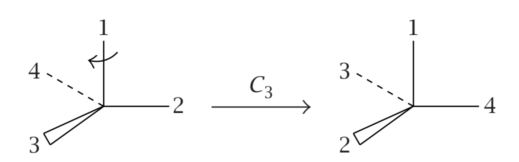
(ب) AX_4 مربع مستوٍ



يحوي C_4، وهو المحور العمودي على مستوى الجزيء الأفقي، ويمر في الذرة المركزية فقط، ويحوي أيضًا أربعة محاور C_2. ومرة أخرى تتضح هنا العلاقة $4C_2$ وC_4 التي تعطي الرمز D_4 (أي محور دوران رئيسيًّا C_4 تتعامد عليه أربعة محاور C_2، واكتفينا بتوضيح اثنين منها كما في الشكل التالي):

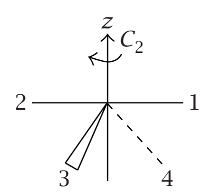


(ج) AX_4 هرم ثلاثي القاعدة المستوية



مع ملاحظة أن الرابطة بين الذرة (1) والذرة المركزية أطول من باقي الروابط الثلاث المتساوية، التي تكون القاعدةَ المثلثيةَ للشكل الهرمي. وهنا لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة.

(د) AX_4 شكل أرجوحة البحر Seesaw

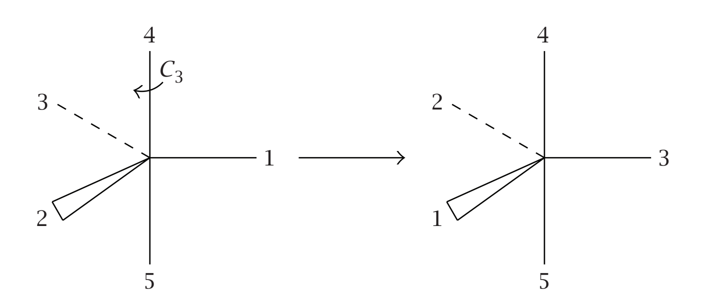


وهذا الشكل الهندسي ذو محور دوران واحد فقط ثنائي الرتبة، مثل جزيء الماء، ويمثِّله جزيء SF_4.

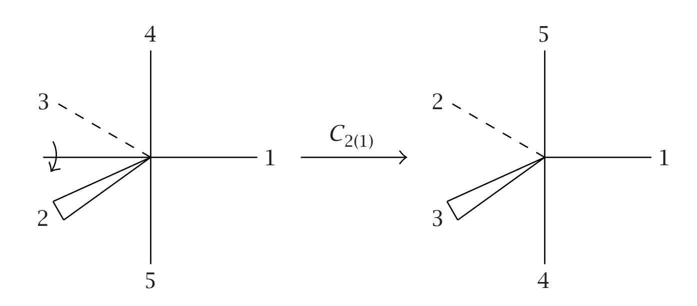
(٢-١-١-٣) جزيئات لها الصيغة العامة AX_5

وهنا سندرس حالتين فقط؛ هما:

(أ) حالة هرمين مشتركين في قاعدة ثلاثية Trigonal bipyramid

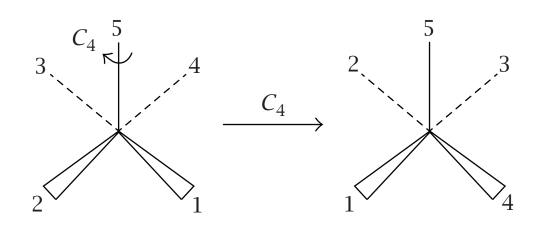


وهذان الهرمان مشتركان في القاعدة المثلثية 1، 2، 3 في الشكل أعلاه، وقمة الهرم العلوي هي الذرة رقم 4، وقمة الهرم السفلي هي الذرة رقم 5. ومن الممكن ملاحظة وجود ثلاثة محاور ثنائية الرتبة تمر في قاعدة الهرمين هي: $C_{2(1)}$، $C_{2(2)}$، $C_{2(3)}$، كما حدث في حالة الجزيء AX_3 المثلثي المستوي. ونكتفي بإجراء عملية $C_{2(1)}$ على هذا الشكل كممثل لعمليات الدوران الثنائية.



وهنا يتضح أثر هذه العملية على نقل الذرتين الطرفيتين (2) و(3)، تحل كلٌّ منهما مكان الأخرى، وكذلك (4) و(5). $Fe(CO)_5$، وPF_5 هما مثالان لجزيئاتٍ لها هذا الشكل الهندسي.

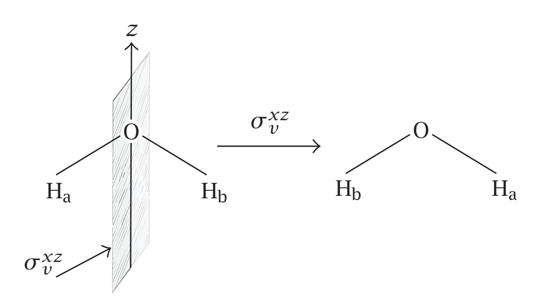
(ب) حالة هرم رباعي القاعدة BrF_5



وهذا الشكل لا يحتوي إلا على محور دوران رباعي الرتبة يمر في الذرة المركزية وفي الذرة رقم (5) الممثلة لقمة هذا الهرم. وأهرامات الجيزة خير مثال على هذا الشكل الهندسي الجميل؛ فقد بناها قدماء المصريين على قواعد رباعية الشكل منتظمة.

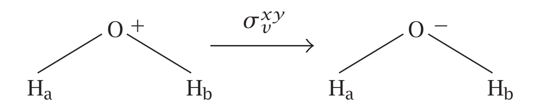
(٢-١-٢) عملية الانعكاس على مستوًى للتماثل (σ)

يمكن ملاحظة أن المستوى xz الذي ينصِّف ذرة أكسجين جزيء الماء هو مستوًى للتماثل؛ فصورة ذرة الهيدروجين (a) تنعكس في المرآة مكان ذرة الهيدروجين (b)، كما أن نصف ذرة الأكسجين الأيمن له صورة في مستوى المرآة xz مكان النصف الآخر الأيسر. ويلاحظ أيضًا أن هذه المرآة (xz) هي مرآة ذات وجهين: وجه يقابل محور y الموجب، والوجه الآخر يقابل سالب محور y؛ فيمكن النظر فيها من كلا الاتجاهين.



شكل ١-٧: مستوى التماثل σ_v^{xz}.

وتسمَّى هذه العملية σ_v^{xz}؛ حيث v تمثِّل الوضع الرأسي، فجزيء الماء إذا ما عُلِّق من مركز ثقله فإنه يأخذ الوضع الرأسي، والمستوى (xz) هو مستوًى رأسي، وكذلك المستوى (yz) الذي ينصِّف كل ذرات جزيء الماء لأنه يمر فيها، إلى نصفين أمامي وخلفي، وأثره هو ترك ذرات جزيء الماء في أماكنها؛ حيث إنه ينقل صورة نصف كل ذرة إلى مكان صورة النصف الآخر. فالمستوى σ_v^{yz} ينقل النصف الأمامي لكل ذرة مكان النصف الخلفي، والنصف الخلفي مكان النصف الأمامي، كالصورة الآتية:



حيث تشير علامة (+) إلى النصف الأمامي أو الواجهة الأمامية، وإشارة (−) إلى الواجهة الخلفية للجزيء. وقد يكون من المفيد الآن تمثيل هذه العمليات بالصورتين:

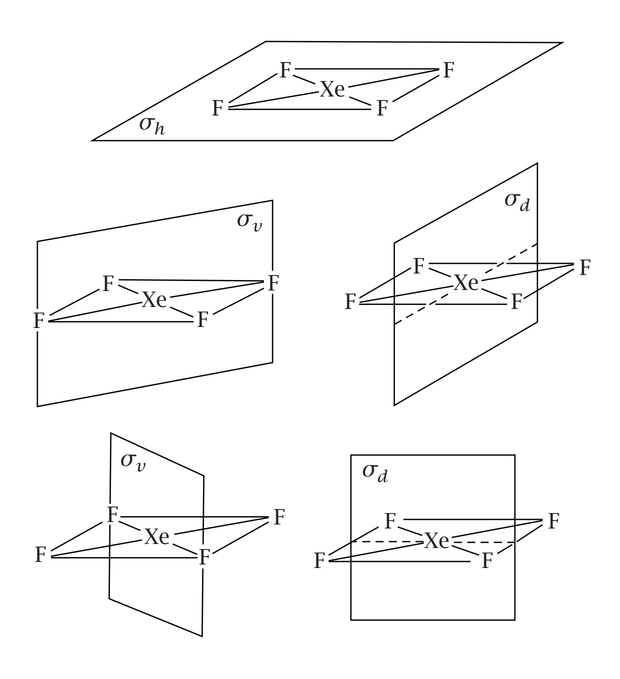
(أ)

(ب)

$$\sigma_v^{xz}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

وهذه الصورة التعبيرية عن عملية σ_v^{xz} توضِّح الفرق بينها وبين عمليات الدوران المذكورة سابقًا.

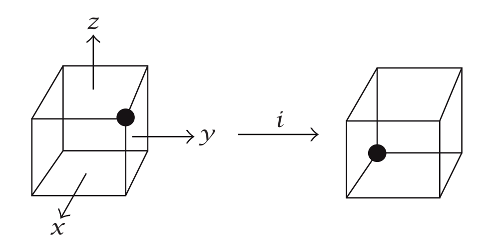
وأنواع مستوى التماثل أو مستوى المرآة ثلاثة، درسنا منها المستوى الرأسي، أما المستويان الآخران فهما المستوى الأفقي σ_h^{xy} والمستوى البيني σ_d، وهما موضَّحان في حالة الجزيء XeF_4 ذي الشكل الهندسي الرباعي المستوى.



شكل ١-٨: مستويات التماثل المختلفة.

(٢-١-٣) الانقلاب حول نقطة (مركز التماثل)

العملية الثالثة تستلزم وجود مركز للتماثل حوله نجد نقطتين متشابهتين على أبعاد متساوية، لواحدة منهما الإحداثيات (x, y, z)، وللأخرى $(-x, -y, -z)$، وهي موضحة في الشكل ١-٩.



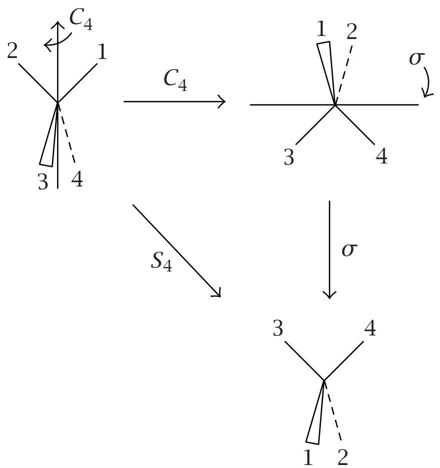
شكل ١-٩: عملية الانقلاب i.

(٢-١-٤) عملية الدوران العليل (S_p)

آخر عمليات التماثل هي ما يسمَّى بالدوران العليل، وتأخذ الرمز S_p. هذه العملية هي عملية مركَّبة من عنصرين؛ هما محور دوران لا يشترط أن يكون محور دوران تماثليًّا، ثم انعكاس على مستوًى عمودي على هذا المحور. وخير مثال على هذه العملية نوضحه كما يلي:

$$C_4 * \sigma = S_4$$

أيْ إجراء عملية الدوران بزاوية 90°، تتبعها عملية انعكاس، وذلك في شكل هندسي رباعي الأوجه:



الخلاصة

رأينا أن فئة عمليات التماثل تحوي أربعة عناصر عامة؛ هي: C_p، σ، i، S_p، بجانب عنصر الوحدة E.

وفيما يلي سنعرِف المجموعة أو الزمرة ذات النقطة، ونلاحظ أن مركز ثقل أي جزيء — وهو يمثَّل بنقطة في الفراغ — هو نقطة تقاطع جميع عناصر التماثل وبالتالي عمليات التماثل في الجزيء؛ لذا سنسمِّي المجموعات في الجزيئات الكيميائية بالمجموعات ذات النقطة point groups.

(٢-٢) المدخل الرياضي للأشكال الهندسية (نظرية المجموعات في الكيمياء)

لأن هدفنا هو التحدُّث ووصف خواص للجزيئات الكيميائية بصورة كمية، وكذلك تصنيفها إلى مجموعات يَسهُل التعامل معها وإطلاق أسماء على هذه التصنيفات، تطلَّب الأمر النظر إلى الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية من منظور نظرية المجموعات الرياضية.

وفي حالتنا هذه سنعرِّف المجموعة في أبسط صورها التي تخص الكيمياء.

(٢-٢-١) المجموعة ذات النقطة في الكيمياء

هي فئة تضم عمليات التماثل بجانب عملية ثنائية هي الضرب بالمفهوم الذي تعاملنا به سابقًا.

إذن، المجموعة (مج) هي فئة {عمليات التماثل}، وعملية ضرب ثنائية يرمز لها بالرمز * بشرط أن تتحقَّق أربعة شروط:

(١) حاصل ضرب أي عنصرين في الفئة هو عنصر في الفئة:

أ * ب = ج

حيث {أ، ب، ج} ∈ مج

(٢) الضرب اندماجي:

أ * (ب * ج) = (أ * ب) * ج

(٣) وجود عنصر الوحدة E بحيث:

$$E * \text{أ} = \text{أ}$$

$$E * \text{ب} = \text{ب}$$

وهكذا.

(٤) حاصل ضرب العنصر * معكوسه يساوي عنصر الوحدة:

$$\text{أ} * \text{أ}^{-1} = E$$

ومثالًا على ذلك اعتبر جزيء الماء وعملياته هي: $(E, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz})$.
سوف نجد أنها تكوِّن مجموعةً بالشكل الرياضي كما يلي:

(١)

$$C_2^z * \sigma_v^{xz} = \sigma_v^{yz},$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

هذه النتيجة $\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ نحصل عليها بالعملية σ_v^{yz} إذا أجريناها مباشرة على $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$؛ لذا فإن:

$$C_2^z * \sigma_v^{xz} = \sigma_v^{yz}.$$

وكلها من عناصر فئة عمليات التماثل في جزيء الماء.

(٢) الشرط الثاني:

$$(C_2^z * \sigma_v^{xz}) * \sigma_v^{yz} = C_2^z * (\sigma_v^{xz} * \sigma_v^{yz})$$

$$\sigma_v^{yz} * \sigma_v^{yz} = C_2^z * C_2^z$$

$$E = E.$$

يتحقَّق أيضًا.

(٣)

$$E * C_2^z = C_2^z.$$

الشرط الثالث أيضًا يتحقَّق.

(٤)

$$C_2^z * C_2^z = E$$

$$C_2^z * C_2^{-1(z)} = E.$$

وهنا نلاحظ أن العنصر قد يكون معكوس نفسه.

وفي العادة نعبِّر عن كل العمليات بما يسمَّى جدول الضرب كما يلي:

جدول ١-٢: جدول الضرب.

	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
E	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
C_2^z	C_2^z	E	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}
σ_v^{xz}	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	E	C_2^z
σ_v^{yz}	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}	C_2^z	E

ويلاحَظ التماثل حول المحور القطري في هذا الجدول، الذي تشغله عمليات الوحدة E.

تمارين

(١) باستخدام أسلوب الإحداثيات الديكارتية أثبِتْ صحة جدول ضرب عمليات تماثل الجزيء N_2O_2.

	E	C_2^z	σ_h^{xy}	i
E	E	C_2	σ	i
C_2^z	C_2	E	i	σ
σ_h	σ_h	i	E	C_2
i	i	σ	C_2	E

تلميح: ابدأ بالعمليات في الصورة.

$$\hat{O}_1 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \left(\text{الناتج 1} \right),$$

$$\hat{O}_2 \left(\text{الناتج 1} \right) = \left(\text{الناتج 2} \right).$$

(٢) اختبِر أن عمليات التماثل المذكورة أعلاه تكوِّن مجموعة نقطية من النوع C_{2h}.

تلميح: طبِّق الشروط الأربعة لتكون فئة عمليات التماثل وعملية الضرب محققة للشروط الأربعة للمجموعة.

(٢-٣) تصنيف الجزيئات الكيميائية إلى المجموعات النقطية

هنا سنضع الأساس للنظام في الجزيئات الكيميائية؛ حيث سنتبع أسلوبًا منطقيًّا للتصنيف باتباع خريطة سير العمليات كما يحدث عند اتخاذ قرارٍ بناءً على أسئلة مميزة ومحدَّدة تختص بوجود عمليات تماثل معينة في الجزيئات الكيميائية، وسنستثني بعض الجزيئات الخاصة ونُطلق عليها أكوادًا تمثِّل مجموعاتها النقطية. فإذا كان الجزيء شكله الهندسي رباعي أوجه يُطلَق على مجموعته الكود T_d، وإذا كان ثماني أوجه يُطلق عليه اسم O_h. ويُلاحَظ أن الاستثناء في محله؛ حيث تحوي هذه الأشكال عددًا من محاور الدوران عالية الرتبة.

أما الجزيئات الخطية الأفقية فيطلق عليها الرمز $D_{\infty h}$؛ لوجود محور دوران C_∞ رتبته لا يمكن تحديدها؛ فالدوران حول المحور C يمكن أن يكون بزاوية بأي قدر حتى تكون عملية تماثل دورانية.

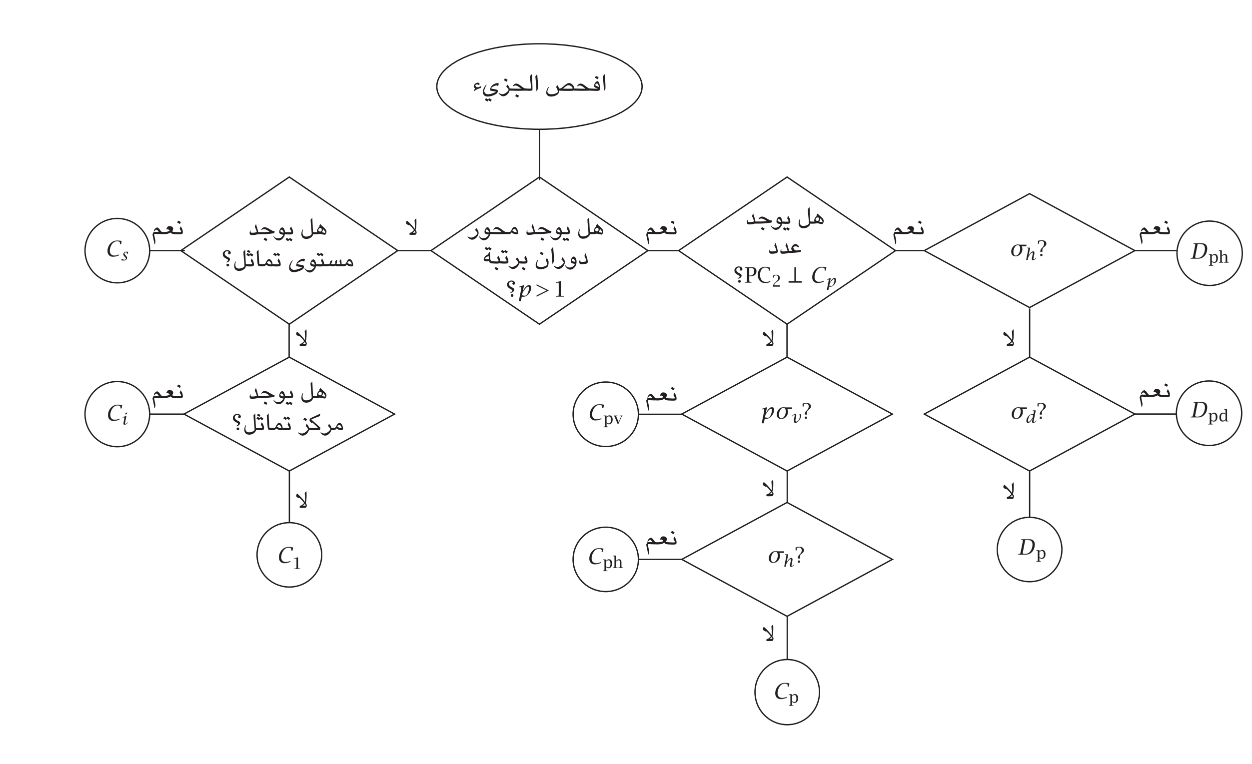
وبالمثل فالجزيئات الخطية الرأسية يُطلَق عليها الكود $C_{\infty v}$ كما الحال في جزيء



أو جزيء



وبعد هذا الاستثناء يمكننا تتبع خريطة سير العمليات كما في الشكل ١-١٠.



شكل ١-١٠: خريطة سير العمليات لتصنيف الجزيئات.

من فحص خريطة سير العمليات نلاحظ الآتي:

C_s: تعني مجموعة نقطية تحتوي على مستوًى للتماثل فقط مثل:

F S O F

أو:

x

أو:

H O Cl

C_i: تعني مجموعة نقطية ذات مركز للتماثل فقط وهي غير شائعة.

C_1: تعني مجموعة نقطية لجزيء غير متماثل (متدني التماثل) يحوي فقط محور دوران أحادي الرتبة، مثل جزيء

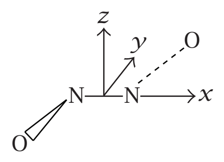
F S O Cl

C_{2v}: مجموعة دورانية تحوي محور دوران ثنائي الرتبة واثنين من مستويات التماثل الرأسية $2\sigma_v$ كما في حالة الماء.

C_{3v}: مجموعة دورانية تحوي محور دوران ثلاثي الرتبة وثلاثة مستويات تماثل رأسية، ويمثل هذه المجموعة جزيء النشادر الهرمي.

C_{4v}: رمز لمجموعة تحوي محور دوران رباعي الرتبة وأربعة مستويات رأسية.

C_{2h}: ترمز لمجموعة تحوي محور دوران ثنائي الرتبة ومستوًى أفقيًّا للتماثل σ_h^{xy} مثل جزيء:



C_2: ترمز لمجموعة تحوي فقط محور دوران ثنائي الرتبة، ويمثله جزيء:

N–N

O O

D_{2h}: ترمز لمجموعة داي هيدرال تظهر فيها العلاقة $C_2, 2C_2$ وتحوي محور دوران رئيسيًّا ثنائي الرتبة ومحورَيْن ثنائيَّي الرتبة متعامدَيْن على محور الدوران الرئيسي بجانب مستوى تماثل أفقي، ويمثله شق أو جزيء له شكل مستطيل مثل:

O O

C—C

O O

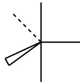
(أوكسالات) أو N_2O_4 أو نفثالين أو:

Br Br Br

Al Al

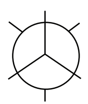
Br Br Br

D_{3h}: محور الدوران الرئيسي الثلاثي الرتبة بجانب ثلاثة محاور ثنائية الرتبة متعامدة على المحور الرئيسي، ويمثله أي جزيء مثلثي الشكل أو سداسي الأوجه الهرمي:



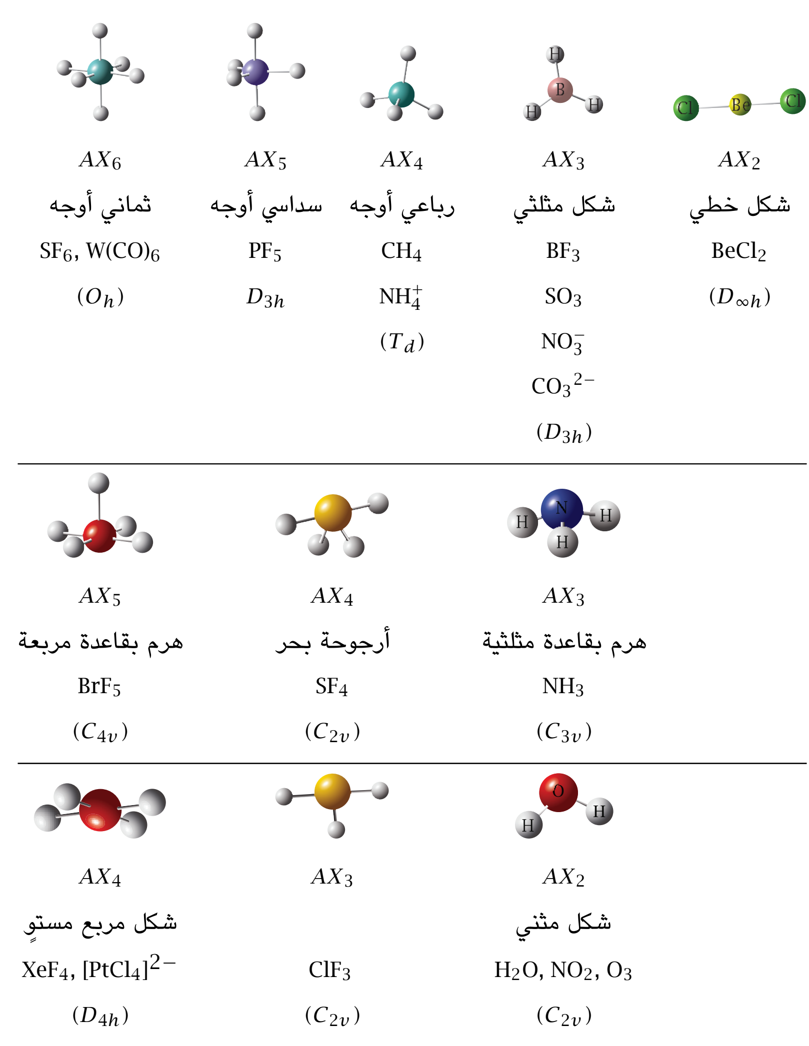
(انظر جدول ١-١).

D_{3d}: تختلف عن D_{3h} في وجود مستوى تماثل داي هيدرال (بين الأوجه) مثال ستاجارد إيثان:



والجدول ١-١ يشمل أمثلة لجزيئات وللأشكال الهندسية وتصنيفها للمجموعات النقطية الشائعة (أعيد وضعه هنا لسهولة المتابعة).

جدول ١-١: الأشكال الهندسية.



AX_2	AX_3	AX_4	AX_5	AX_6
شكل خطي	شكل مثلثي	رباعي أوجه	سداسي أوجه	ثماني أوجه
$BeCl_2$	BF_3	CH_4	PF_5	SF_6, $W(CO)_6$
$(D_{\infty h})$	SO_3	NH_4^+	D_{3h}	(O_h)
	NO_3^-	(T_d)		
	${CO_3}^{2-}$			
	(D_{3h})			
AX_3	AX_4	AX_5		
هرم بقاعدة مثلثية	أرجوحة بحر	هرم بقاعدة مربعة		
NH_3	SF_4	BrF_5		
(C_{3v})	(C_{2v})	(C_{4v})		
AX_2	AX_3	AX_4		
شكل مثني		شكل مربع مستوٍ		
H_2O, NO_2, O_3	ClF_3	XeF_4, $[PtCl_4]^{2-}$		
(C_{2v})	(C_{2v})	(D_{4h})		

ومن الجميل والمفيد أننا قد صنَّفنا الجزيئات الكيميائية الأكثر شيوعًا إلى ثلاث عشرة مجموعة نقطية عامة يسهُل التعامل معها.

ومزيد من الأمثلة قد جُمِع في جدول ١-٣:

جدول ١-٣: تماثل بعض الجزيئات والأيونات والمتراكبات الكيميائية البسيطة.

$[ScF_6]^{3-}$	O_h	$ZrCl_4$	T_d
$TiCl_4$	T_d	$NbCl_5$, $TaCl_5$	D_{3h}
$Ti(H_2O)_6^{3+}$	O_h	TaF_8^{3-}	D_{4d}
VCl_4	T_d	$W(CO)_6$	O_h
$VO(H_2O)_5^{2+}$	C_{4v}		
$SO_4{}^{2-}$	T_d	ReF_8^-	D_{4d}
		ReO_4^-	T_d
$Cr(CO)_6$	O_h	OsO_4, RuO_4	T_d
MnO_4^-	T_d		
$Fe(CO)_5$	D_{3h}		
$FeCl_4^-$	T_d		
$Fe(H_2O)_6^{2+}$	O_h		
$Co(H_2O)_6^{3+}$	O_h	$IrCl_6^{3-}$	O_h
$CoCl_4^{2-}$	T_d	$PtCl_4^{2-}$, $Pd(NH_3)_4^{2+}$	D_{4h}
$NiCl_4^{2-}$, $Ni(CO)_4$	T_d	PtF_6, PtF_6^-	O_h
$Ni(CN)_5^{3-}$	D_{3h} and C_{4v}	$Ag(SCN)_4^{3-}$	T_d
		$Ag(CN)_2^-$, $Ag(NH_3)_2^+$	$D_{\infty h}$
		Hg_2Cl_2, Hg_2I_2	$D_{\infty h}$

الخلاصة

درسنا بعض الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية الأكثر انتشارًا، وعرَّفنا عناصر التماثل الثلاثة وعمليات التماثل الأربع الملازمة لهذه العناصر، وهي عمليات الدوران (C_p) والانعكاس على سطح مرآة (σ) بأنواعها الثلاثة، والانقلاب حول مركز التماثل (i)، ثم العملية المركَّبة (S_p) [تساوي دورانًا ويتبعها انعكاس] وهي مدخل لتعريف العملية الثنائية وهي الضرب. ثم عرَّفنا المجموعة رياضيًّا، وكيف أن فئة عمليات التماثل وعملية الضرب تكون مجموعة إذا تحقَّقت أربعة شروط بسيطة؛ وهي: (١) حاصل ضرب أي عنصرين في الفئة هو عنصر في الفئة، (٢) الضرب اندماجي، (٣) وجود عنصر الوحدة E، (٤) حاصل ضرب العنصر * معكوسه يساوي عنصر الوحدة. ثم قمنا بتصنيف الجزيئات.

تمارين

(١) وضِّح كيف تصنف الجزيئات والأيونات التالية إلى المجموعة النقطية المذكور قرين كلٍّ منها:

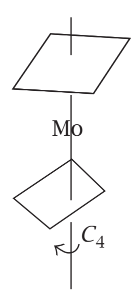
(1) XeO_2F_2 (C_{2v})
(2) $POCl_3$ (C_{3v})
(3) $Mo(CO)_8$
 (a) D_{4h}
 (b) D_{4d}
(4) $Cr(CO)_5{-}P(C_6H_5)_3$ (C_{4v})
(5) HOCl (C_s)
(6) N_2O_4 (D_{2h})
(7) N_2O_4 (D_{2d})
(8) $C_2H_2(CH_3)_2$
 (a) Cis (C_{2v})
 (b) trans (C_{2h})
(9) H_2O_2 (C_2 or C_{2v} or C_{2h})
(10) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (D_{4h})

ويمكن الأخذ في الاعتبار بالتلميحات الآتية:

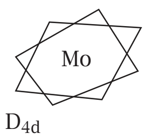
بالنسبة إلى بعض المسائل التدريبية كما في حالة (3):

(a)

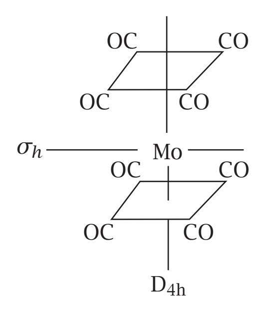
شكل من منظور أفقي هو:



وشكل من منظور رأسي هو:



(b)



وفي الحالة رقم (4) اعتبر ثلاثي الفينيل فوسفين $P(C_6H_5)_3$ عبارة عن كرة، فتكون تامة التماثل ولا تؤثر في التماثل الموضعي للمجموعة $Cr(CO)_5$، وبالمثل في حالة المسألة رقم (8)، اعتبر مجموعة (CH_3) كرة.

(٢) تمرين آخر:

أثبت صحة انتماء الجزيئات التالية إلى المجموعات المذكور قرين كلٍّ منها:

(١) (D_{2h})

(٢) (D_{2h})

N

N

(٣) (C_{2h})

H Cl C C Cl H

(٤) (C_{2v})

O Cl Cl O

(٥) (C_{2v})

(٦) (C_{3v})

Cr OC CO C O

(٧) (D_{5d}) Fe (D_{5h}) Fe

(٨) (T_d)

O O Os O O

الفصل الثاني

التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجداول سمات المجموعات

يهتم هذا الفصل بالنقاط الآتية:

(١) التمثيل الرقمي لعمليات التماثل Numerical Representation of Symmetry Operations؛ وذلك باستخدام المصفوفات.

(٢) معرفة تكوين التمثيل المزيد للمتجهات المختلفة مثل الإحداثيات الديكارتية (x, y, z).

(٣) بناء جداول السمات وما تحتويه من معلومات. وسنأخذ حالة C_{2v} البسيطة كمثال.

(١) لماذا؟

سنبيِّن في هذا الفصل كيفية التعبير عن تأثيرات عمليات التماثل على مركز ثقل أي جزيء كيميائي، وذلك بلغة الأرقام؛ أي بأسلوب كَمِّي؛ مما سيساعدنا في فهم خواص التماثل للأوربيتالات الذرية، وفي بناء الأوربيتالات المهجَّنة واستنتاج نوعها لأي جزيء كيميائي، وكذلك في بناء الأوربيتالات الجزيئية ومستوياتها، بالإضافة إلى استنتاج أطياف الأشعة تحت الحمراء ورامان لهذه الجزيئات. وسنعالج ونوضح هذه التطبيقات في الفصل الثالث.

(٢) التمثيل الرقمي لعمليات التماثل

استعملنا في الفصل الأول أسلوب الإحداثيات الديكارتية في التعبير الرمزي عن عمليات التماثل، مثل:

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

كما في حال جزيء الماء الذي ينتمي إلى المجموعة النقطية C_{2v}.

والآن سنوضِّح كيفية تمثيل العملية C_2^z بصورة رياضية باستخدام المصفوفات كالآتي:

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}. \qquad (2\text{–}1)$$

وهنا اعتبرنا المصفوفة $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ تمثِّل تأثير C_2^z على الإحداثيات $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$.

هذه المعادلة (1–2) هي عملية ضرب بسيطة للمصفوفتين $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ كالتالي:

الصف الأول في عناصر العمود $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$:

$$(-1 * x) + (0 * y) + (0 * z) = -x,$$

والصف الثاني في عناصر العمود $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$:

$$(0 * x) + (-1 * y) + (0 * z) = -y,$$

والصف الثالث في عناصر العمود $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$:

$$(0 * x) + (0 * y) + (1 * z) = z.$$

والمصفوفات التالية تمثِّل العمليات $E, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz}$ لجزيء الماء:

$$E\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$C_2^z\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{xz}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{yz}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

وفئة المصفوفات المجدولة كالآتي:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
$\Gamma_{(x,y,z)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	3	−1	1	1

تسمَّى مصفوفات التحويل المزيدة (أي القابلة للاختصار أو الاختزال)، ولكل مصفوفة سمة أو طابع رقمي هو مجموع عناصرها القطرية. وفئة السمات تسمَّى تمثيلة قابلة للاختزال كما في الجدول التالي:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
$\Gamma_{(x,y,z)}$	3	−1	1	1

وهذه الفئة تسمَّى تمثيلة مزيدة (أي قابلة للاختزال)؛ أما التمثيلة Γ_x التي تمثِّل سلوك تماثل المتجه (x) فنُعبِّر عنها كالتالي:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
Γ_x	1	−1	+1	−1

والقيمة ± 1 هي طابع مجرد لمصفوفة التحويل يمكن فهمها أكثر باعتبار المعادلات:

$$E\,(x) = (1)\,(x) = (x),$$

$$C_2^z\,(x) = (-1)\,(x) = (-x),$$

$$\sigma_v^{xz}\,(x) = (+1)\,(x) = (+x),$$

$$\sigma_v^{yz}\,(x) = (-1)\,(x) = (-x).$$

فنظرًا لأن عمليات التماثل تؤثِّر على متجه واحد، فإن مصفوفة التحويل تكون ذات بُعد واحد، وقيمة طابعها هي نفس عنصرها الوحيد.

إن الفئة $\Gamma_{(x)}$ تمثِّل سلوك المتجه x، فنقول إن المتجه x متماثل بالنسبة لكلٍّ من E وσ_v^{xz}، ومعكوس التماثل بالنسبة لكلٍّ من C_2^z وσ_v^{yz}؛ حيث ينعكس اتجاهه بتأثير هاتين العمليتين.

هذا المتجه يمكن اعتباره ممثلًا للأوربيتال p_x الموجود على ذرة الأكسجين في جزيء الماء. وكذلك يمثِّل متجه الحركة الانتقالية في اتجاه x، بالإضافة إلى أنه يعني أيضًا متجه عزم الازدواج في هذا الاتجاه؛ أي يمثِّل متجهًا ساكنًا (أو متجهًا متذبذبًا أو مترددًا في هذا الاتجاه).

ويحوي الجدول الآتي سلوك تماثل المتجهات x، y، z بالنسبة لعمليات التماثل في المجموعة النقطية C_{2v}:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
Γ_z	1	1	1	1
Γ_y	1	−1	−1	1
Γ_x	1	−1	1	−1

وكما اعتبرنا x يمثِّل أوربيتال p_x، يمكن اعتبار y يمثِّل أوربيتال p_y، وz يمثل أوربيتال p_z.

أما أوربيتالات s، ولأنها تشبه الكرة في شكلها، فتكون تامة التماثل؛ أي إن Γ_s هي نفسها Γ_z في هذه الحالة.

ويلاحَظ من الجدول السابق أن العمليتين C_2^z وσ_v^{xz} هما عمليتان مستقلَّتان حاصل ضرب سماتهما (± 1) ينتج عنه سمة σ_v^{yz}، كما أن سمة E دائمًا $(+1)$؛ لذا يمكن اعتبار توزيع السمات (± 1) على العمليتين المستقلتين كالتالي:

C_2^z	σ_v^{xz}
+1	+1
+1	−1
−1	+1
−1	−1

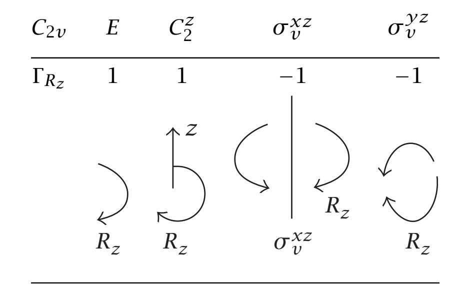
وعليه، نستطيع كتابة جدول سمات المجموعة النقطية C_{2v} كالآتي:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
Γ_z	1	1	1	1
	1	1	−1	−1
Γ_x	1	−1	1	−1
Γ_y	1	−1	−1	1

ونلاحظ هنا أن السطر الثاني يمثِّل عملية الدوران حول محور z، كما سيتضح فيما يلي.

ففي حالة الحركة الدورانية لجزيء الماء حول محور z بصورة مستمرة، يمكن استنتاج سلوك تماثل هذه الحركة الدورانية باعتبار الأشكال التالية كما يوضحه الجدول:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
Γ_{R_z}	1	1	−1	−1



فالدوران حول z لن يؤثِّر على الحركة الدورانية المستمرة R_z، ولكنها ستتأثر بعمليتَي الانعكاس. فصورة متجه الحركة الدورانية R_z في المستوى σ_v^{xz} ستكون في اتجاه $-R_z$، وبالمثل بالنسبة للمستوى σ_v^{yz}.

ويمكن استنتاج سلوك تماثل R_x، R_y بالمثل كما هو موجود في جدول السمة للمجموعة C_{2v} (جدول ٢-١) ووجد أنه من الأفضل وضع أكواد لكل سطر في هذا الجدول كالتالي.

بما أن كل السمات تحت عملية الوحدة E هي (1) فيسمى السطر إما a أو b على حسب إشارة السمة تحت C_2^z. فالسمة الموجبة في سطر ما تسمَّى a، والسالبة تسمَّى b. وبما أن السطرين الأولين في الجدول لهما السمة الموجبة لعملية C_2^z، فيسمى السطر الأول a_1، والسطر الثاني a_2، بناءً على العملية الثالثة σ_v^{xz}. فالسمة الموجبة تسبق السالبة، وكذلك بالنسبة للسطرين الثالث والرابع؛ فالثالث يرمز له b_1، والسطر الرابع يعبر عنه الرمز b_2 (افحص الجدول ٢-١).

جدول ٢-١: جدول السمة للمجموعة النقطية C_{2v}.

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}		
a_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
a_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
b_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
b_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

ومن السهل رؤية نتائج الضرب المباشر لكلٍّ من أسطر x، y، z في نفسها أو بعضها في بعض.

مثال xy:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
x	1	−1	1	−1	
y	1	−1	−1	1	
xy	1	1	−1	−1	$= a_2$

كل سطر يُرمز له بالكود الخاص به الذي يعبِّر باختصار عن سلوك تماثُل المتجهات والكميات على يمين المساحة الملوءة بالعدد (± 1).

فيكتب z وبجواره (a_1)،

ويكتب x وبجواره (b_1)،

ويكتب y وبجواره (b_2).

وبالمثل للحركات الدورانية حول المحاور الثلاثة (R_x)، (R_y)، (R_z)؛ فسلوك تماثلها هو b_2، b_1، a_2 على الترتيب من اليمين إلى اليسار.

وجداول السمات ذات قيمة عظمى كأدوات نستعملها باستمرار حال أردنا التعرف على خواص التماثل. انظر قائمة جداول السمات في نهاية الكتاب.

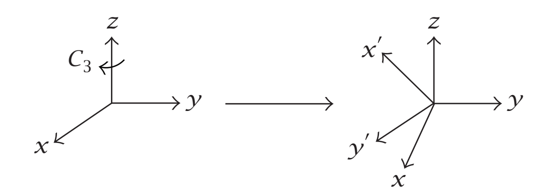
وبفحص أهم جداول السمات نلاحظ الآتي:

(١) في حالة السمة تحت عملية E:

- إذا كانت السمة 1، فجنس التماثل a أو b.
- وإذا كانت السمة 2، فجنس التماثل E (وكافة المراجع العالمية اتخذت أيضًا نفس الحرف E (ويمكن أن يُكتب بحرف e صغير) للتعبير عن جنس التماثل الثنائي التعددية، وننوه حتى لا يحدث أي لبس)، وهذا يعني أن مصفوفة التحويل المجردة في هذه الحالة ذات بعدين:

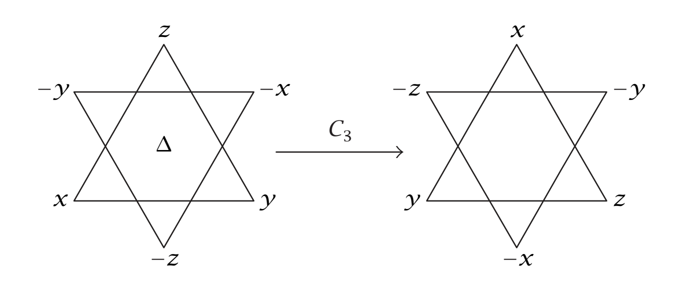
$$E\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

أي لا يمكن فصل محورَي x وy أحدهما عن الآخر فنكتبهما (x, y) عند إجراء الدوران حول محور z بزاوية قدرها 120° مثلًا كما في حالة C_{3v} التي يمثلها جزيء النشادر الهرمي الشكل هندسيًّا، طبقًا للشكل ٢-١:



شكل ٢-١

- أو يكون جنس التماثل T في حال أن (x, y, z) لا يمكن فصل بعضها عن بعض كما في حالة المجموعات المكعبة O_h أو T_d؛ وبالتالي تكون سمة المصفوفة المجردة تساوي 3. وخير مثال هو عملية C_3 في حالة O_h:



حيث يمر محور C_3 في منتصف وجهين مثلثين متقابلين.

ويمثل الرمز T ثلاثة متجهات متساوية في التماثل (جنس تماثل ثلاثي التعددية).

والخلاصة أن:

a, b جنس تماثل غير متعدد،
e جنس تماثل ثنائي التعددية،
t جنس تماثل ثلاثي التعددية.

وفي العادة يمكن استخدام حروف كبيرة أو صغيرة دون تفريق طالما نتحدث عن الأوربيتالات أو الحركات الاهتزازية.

والمجموعات النقطية إما أن تكون مفردة nondegenerate؛ أي غير متعددة، وهي التي تشمل a, b فقط، أو تكون متعددة degenerate، وهي التي تشمل E أو t.

والملحوظة الجديرة بالذكر هي فيما يتعلق بعدد عمليات التماثل في الصنف class؛ فبملاحظة رأس جدول السمة للمجموعة C_{3v}:

C_{3v}	(E)	$(2C_3)$	$(3\sigma_v)$

نجد أن صنف E يحوي عملية واحدة، أما C_3 فإن الصنف يحوي عمليتين؛ هما في الحقيقة عملية C_3 وعملية C_3^{-1}؛ فكلتاهما معكوس الأخرى، ويَنتج عنهما اتجاهان. إلا أن سمة مصفوفات التحويل لهما متساوية؛ لذا يدرجان في صنف واحد عدد عملياته يساوي 2. وهذا ما يسري أيضًا على عمليات σ التي تدرج في صنف واحد يشتمل على ثلاث عمليات، هي $3\sigma_v$.

كما يُلاحَظ وجود جنس تماثل مثل t_{1u} أو t_{2g}، وهنا يرجع الرمز g أو u إلى أن عملية الانقلاب حول مركز التماثل إما موجبة (فهي متماثلة أو دالة زوجية تسمى بالألمانية gerade) أو سالبة (فهي معكوسة التماثل أو دالة فردية تسمى بالألمانية ungerade). وقد تكون أجناس التماثل E' أو E''، وهذا نراه في المجموعات النقطية مثل D_{3h}. فجنس التماثل E' للقيمة الموجبة للسمة تحت σ_h، و E'' للقيمة السالبة للسمة تحت σ_h. وفي الفصل الثالث سنرى كيف يمكننا استعمال جداول السمات في استنتاج خواص هامة جدًّا في الكيمياء، وتسميتها بالأكواد الملائمة بلغة العصر باستخدام أجناس التماثل المختصرة والمعبرة عن سلوك التماثل للمتجهات المختلفة.

الفصل الثالث

تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

يهتم هذا الفصل بالآتي:

(١) خواص التماثل للأوربيتالات الذرية.
(٢) معرفة طريقة اختيار أنسب الأوربيتالات الذرية على الذرة المركزية لتكوين الأوربيتالات المهجَّنة التي تعطي الجزيء شكله الهندسي المعروف.
(٣) إيجاد طريقة مبسطة واستخدامها لاستنتاج طيف الاهتزاز للجزيئات إما بامتصاص الأشعة تحت الحمراء أو من إزاحة رامان.

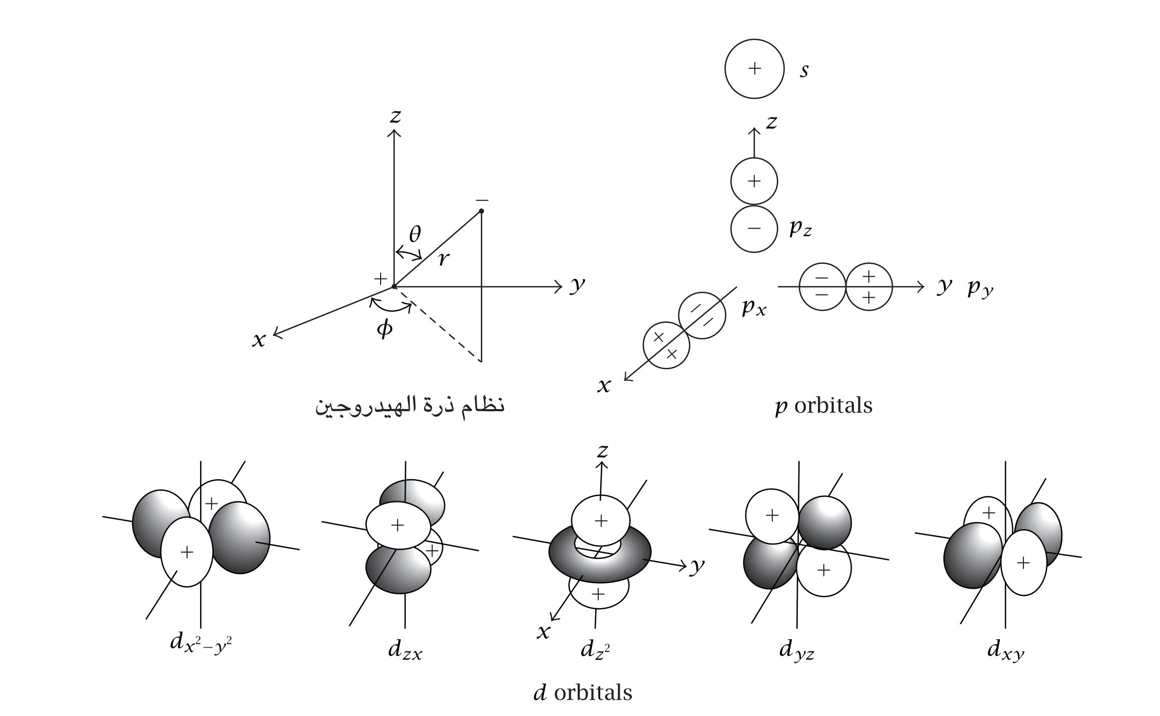
(١) مقدمة

زوَّدنا الفصلين السابقين بأدوات قيمة سنستخدمها في جولتنا في هذا الفصل لاستعراض القيمة العلمية لتطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء. وستشمل جولتنا بعض الموضوعات الأساسية والهامة في هذا العلم الرائع؛ منها خواص التماثل وجنس التماثل للأوربيتالات الذرية والمهجنة والجزيئية، وكذلك استنباط أطياف الأشعة تحت الحمراء وأثر رامان للجزيئات الكيميائية.

(٢) الأوربيتالات الذرية Atomic Orbitals

الأوربيتالات الذرية A.O.s هي اللبنات الأساسية لبناء ذرات العناصر الكيميائية المختلفة، وبها تُبنى الجزيئات.

وببساطة، نُعرِّف الأوربيتال الذري بأنه الدالة الموجية التي تعبِّر عن السلوك الموجي لإلكترون واحد في نظام ذرة الهيدروجين. وهو حل لمعادلة شرودنجر العامة كأساس في



شكل ٣-١: الأوربيتالات الذرية وطورها (الجزء المظلل في أوربيتالات d ذو طور سالب). ويوضح الشكل نظام ذرة الهيدروجين؛ حيث يبعد الإلكترون (−) عن النواة (+) بمسافة r، ويحدد مكانه في نظام الإحداثيات القطبية بزاويتين هما θ وϕ وبعد r.

علوم الكيمياء والفيزياء. والقارئ قد يرى أهمية الاستزادة في المعرفة بالرجوع إلى أحد المراجع في هذا الموضوع، والمذيَّل بها هذا الكتاب.

وأهم ما يميز الأوربيتالات المختلفة هو ما يُعرف بالطور phase، وهو موضَّح بالإشارات الموجبة والسالبة على أشكال الأوربيتالات كالمبينة بالشكل ٣-١.

جدول ٣-١: الجزء الزاوي للأوربيتالات.

s		مقدار ثابت
	z	$\cos\theta$
p	x	$\sin\theta\cos\varnothing$
	y	$\sin\theta\sin\varnothing$
	$2z^2-x^2-y^2$ z^2	$(3\cos^2\theta-1)$
	xz	$\sin\theta\cos\theta\cos\varnothing$
d	yz	$\sin\theta\cos\theta\sin\varnothing$
	x^2-y^2	$\sin^2\theta\cos 2\varnothing$
	xy	$\sin^2\theta\sin^2\varnothing$

فالأوربيتالات الذرية تعتبر متجهات يمكن تصنيف أجناس تماثلها على الذرة المركزية لأي بيئة تماثل. فمثلًا في حالة جزيء الماء، يمكن معرفة أجناس الأوربيتالات الذرية على ذرة الأكسجين في البيئة C_{2v} كما يلي:

لا تتغير إشارة أوربيتال s ذي الطور الموجب بفعل عمليات تماثل المجموعة C_{2v}، والجدول التالي يوضح هذا الأثر على باقي الأوربيتالات:

C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
$s, p_z, d_z^2, d_{x^2-y^2}$	1	1	1	1	a_1
d_{xy}	1	1	−1	−1	a_2
p_x, d_{xz}	1	−1	1	−1	b_1
p_y, d_{yz}	1	−1	−1	1	b_2

وإذا ما فحصنا جدول السمات في حالة المجموعة النقطية C_{3v} المعبرة عن شكل جزيء النشادر الهرمي NH_3، يمكننا بمجرد النظر معرفة أجناس تماثل الأوربيتالات الذرية على ذرة النيتروجين في بيئة التماثل C_{3v}.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
a_1	1	1	1	z	z^2, x^2+y^2
a_2	1	1	−1	R_z	
e	2	−1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

$s, p_z, d_{z^2} \rightarrow a_1$ كل أوربيتال على حدة

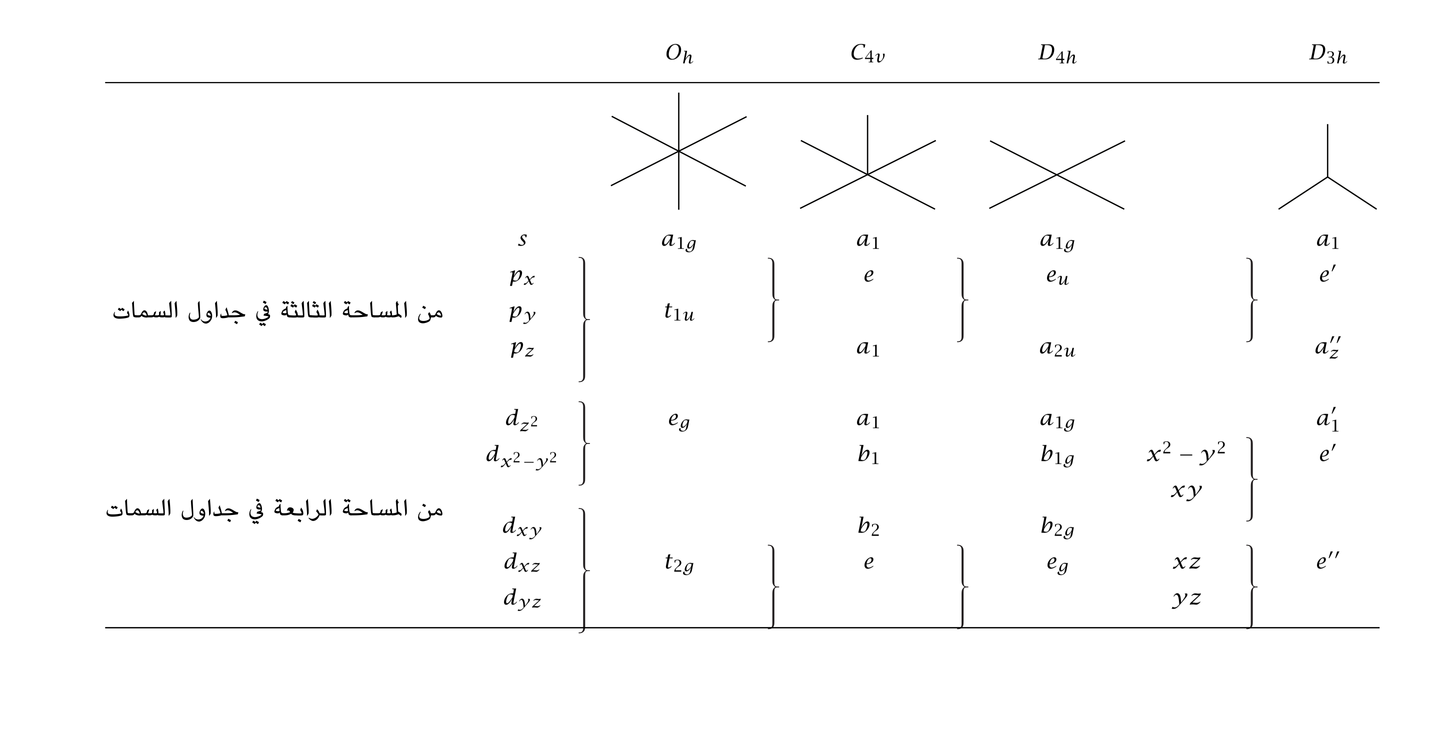
$(p_x, p_y) \rightarrow e$ الاثنان معًا بين قوسين

$(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \rightarrow e$ الاثنان معًا بين قوسين

$(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow e$ الاثنان معًا بين قوسين

وأهمية معرفة جنس التماثل لهذه الأوربيتالات ذات قيمة في بناء الأوربيتالات الجزيئية؛ حيث تتفاعل الأوربيتالات الذرية على ذرتين مختلفتين لتكوين الأوربيتالات الجزيئية فقط إذا كانت الأوربيتالات الذرية لها نفس أجناس التماثل.

والجدول التالي يشمل خواص التحويل Transformation Properties للأوربيتالات المختلفة في حالة التماثلات المختلفة بمراجعة جدول السمة الخاص بكل تماثل:



		O_h	C_{4v}	D_{4h}		D_{3h}
	s	a_{1g}	a_1	a_{1g}		a_1
من المساحة الثالثة في جداول السمات	p_x	t_{1u}	e	e_u		e'
	p_y					
	p_z		a_1	a_{2u}		a_z''
من المساحة الرابعة في جداول السمات	d_{z^2}	e_g	a_1	a_{1g}		a_1'
	$d_{x^2-y^2}$		b_1	b_{1g}	x^2-y^2	e'
					xy	
	d_{xy}	t_{2g}	b_2	b_{2g}		
	d_{xz}		e	e_g	xz	e''
	d_{yz}				yz	

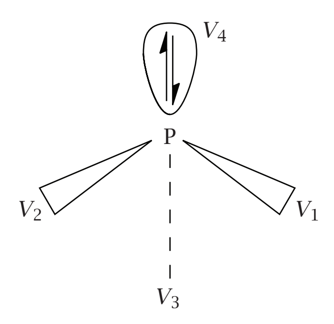
(٣) بناء الأوربيتالات المهجنة Hybrid Orbitals (H.O.'s)

الذرة المركزية في أي جزيء كيميائي تتهجَّن أوربيتالاتها الذرية فيما بينها لتوليد أوربيتالات مهجنة تكون أكثر تحديدًا وتوجيهًا في الفراغ، ونوع الهجين المتولِّد هو الذي يحدد الشكل الهندسي للجزيء؛ فالأوربيتالات الذرية الخارجية في ذرة الفسفور (P) في جزيء ثلاثي كلوريد الفسفور PCl_3 الهرمي الشكل المنتمي إلى المجموعة النقطية C_{3v} هي s, p, d. فأيٌّ منها يتهجن ليعطينا هذا الشكل الهرمي حول ذرة الفسفور؟

سندرس الآن طريقة الإجابة عن هذا السؤال.

(أ) مثال جزيء ثلاثي كلوريد الفسفور:

أولًا: اعتبر المتجهات V_1، V_2، V_3، V_4 حول ذرة الفسفور:



وطبقًا لعدد الإلكترونات الخمسة الخارجية في ذرة الفسفور، فإن أوربيتال منها V_4 سيمثل إلكترونين متزاوجين، وكلٌّ من V_1، V_2، V_3 يشغل بإلكترون واحد قابل للتفاعل مع ثلاثة إلكترونات من ثلاث ذرات من الكلور.

ثانيًا: نكوِّن تمثيلة مزيدة للمتجهات الأربعة حول ذرة (P) كما يلي:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
	V_4, V_1, V_2, V_3	V_4, V_2, V_3, V_1	V_4, V_2, V_1, V_3
$\Gamma\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix}$	4 أثر عملية E	1 أثر C_3	2 أثر مرور $\sigma_{v(1)}$

$$E\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_E = 4,$$

$$C_3\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_3 \\ V_1 \\ V_2 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_{C_3} = 1,$$

$$\sigma_{v(1)}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_3 \\ V_2 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_{\sigma_{v(1)}} = 2.$$

فتأثير عمليات التماثل على المتجهات الأربعة توضِّحه مصفوفات التحويل كالآتي:
تأثير E = يترك كل المتجهات في مكانها وعددها 4.
تأثير C_3 = يترك فقط المتجه V_4 في مكانه؛ وبالتالي فالسمة هي 1.
تأثير $\sigma_{v(1)}$ = يمر في V_1، V_4 فيتركهما في مكانهما؛ وبالتالي فالسمة هي 2.
وعليه، ففئة السمات في هذه الحالة هي:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{(v_1,v_2,v_3,v_4)}$	4	1	2

هذه السمات غير موجودة في جدول السمات للبيئة C_{3v}؛ لذا وجب تحليلها لمعرفة مشتملاتها من أجناس التماثل في المجموعة C_{3v}.

ثالثًا: تحليل التمثيلة إلى مكوناتها:

من خواص السمات أمكن استنتاج معادلة التحليل الآتية:

$$W_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{classes}} (n * \chi_{\text{red}} * \chi_{\text{irr}}),$$

حيث:

W_i هي عدد مرات وجود جنس التماثل في هذه التمثيلة.

h هي رتبة المجموعة النقطية، وهي مجموع عمليات التماثل.

$\sum_{\text{classes}}$ هي مجموع أصناف التماثل، وهي في هذه الحالة ثلاثة أصناف؛ هي: E، $(2C_3)$، $(3\sigma_v)$.

n هي عدد العمليات في كل صنف، وهي 1، 2، 3 للأصناف الثلاثة على الترتيب: E وC_3 وσ_v.

χ_{irr} هي السمة الخاصة بالصنف بالنسبة لكل جنس تماثل.

χ_{red} هي القيم المستنتجة في «ثانيًا».
وعليه:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
a_1	$\frac{1}{6}[(1*4*1)$	$+(2*1*1)$	$+(3*2*1)]$	$=\frac{12}{6}$
a_2	$\frac{1}{6}[(1*4*1)$	$+(2*1*1)$	$+(3*2*-1)]$	$=$ zero
e	$\frac{1}{6}[(2*4*1)$	$+(2*1*-1)$	$+(3*2*0)]$	$=\frac{6}{6}=1$

$$\therefore \Gamma_{(v_1,v_2,v_3,v_4)} = 2a_1 + e.$$

أي وجب أن نحلل $[2\ \ 1\ \ 4]$ بالاستعانة بجدول السمة C_{3v}

إلى عدد $2a_1$ $[2\ \ 2\ \ 2]$

وإلى عدد e $[2\ -1\ 0]$

ومجموعهما يعطينا $[2\ \ 1\ \ 4]$.

هذا التحليل يخبرنا بأنه إذا كنا نريد أن نكوِّن هجينًا على ذرة الفسفور لتكوين الشكل الهرمي، فعلينا اختيار أوربيتالَيْن ذريَّين لهما التماثل a_1، بالإضافة إلى أوربيتال واحد له جنس التماثل e.
وبنظرة فاحصة لجدول سمات المجموعة النقطية C_{3v} يمكننا تلخيص النتائج كما يلي:

C_{3v}	
$2a_1$	s, p_z, d_{z^2}
e	$(x,y)\left(d_{x^2-y^2}, d_{xy}\right)\left(d_{xz}, d_{yz}\right)$

فعلينا اختيار $2a_1$، e من الأوربيتالات المتاحة، وهي عديدة.
والاختيارات هي:

$$sp_z\left(p_x, p_y\right) = sp^3,$$

$$sp_z\left(d_{x^2-y^2}, d_{xy}\right) = spd^2,$$

$$sp_z\left(d_{xz}, d_{yz}\right) = spd^2,$$

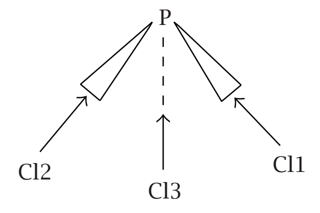
$$sd_{z^2}\left(p_x, p_y\right) = sp^2d,$$

$$sd_{z^2}\left(d_{x^2-y^2}, d_{xy}\right) = sd^3,$$

$$sd_{z^2}\left(d_{xz}, d_{yz}\right) = sd^3.$$

فكل هذه الاحتمالات موجودة، وتمكننا من الحصول على الشكل الهرمي المطلوب.

إن الأوربيتالات الثلاثة المكوِّنة للشكل الهندسي الهرمي حول ذرة الفسفور تحتاج أن تتشبع بثلاثة إلكترونات من ثلاث ذرات كلور، كلٌّ منها يقترب من الأوربيتالات الثلاثة المتاحة بحيث يحقق أكبر قدر من التفاعل.



وهذه الذرات الثلاث سيكون لها مجتمعةً نوع التماثل $\Gamma_{3\text{Cl}} = a_1 + e$، فإذا ما عولجت بنفس الطريقة السابقة باعتبار متجهات الرابطة على الفسفور، وعددها ثلاثة،

فسنحصل على:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{3\text{Cl}}$	3	0	1

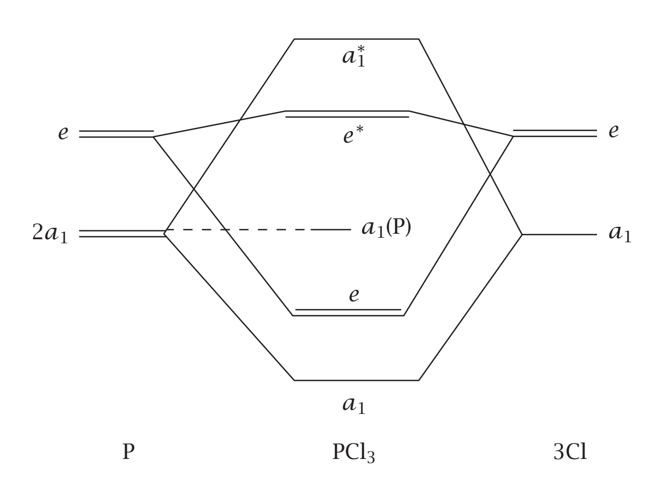
وبتحليلها سنحصل على:

$$a_1 + e,$$

$$a_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1,$$

$$e \quad 2 \quad -1 \quad 0.$$

هذه الأوربيتالات الثلاثة على كلٍّ من P, 3Cl تتفاعل فيما بينها لتكوين مخططات التركيب لجزيء PCl_3 كما يوضحها المخطط الآتي:



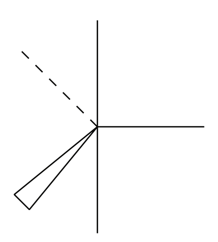
مخطط أوربيتالات جزيء PCl_3.

وتسمَّى في هذه الحالة أوربيتالات ذرات الكلور الموجه للتفاعل مع ذرة الفسفور بأوربيتالات المجموعة Group Orbitals، ويلاحظ في المخطط أعلاه وجود أوربيتال

غير رابط على الجزيء، تماثله (a_1)، بجانب أوربيتال رابط a_1، وأوربيتال مفكك antibonding a_1^*، وكذلك أوربيتال رابط تماثله e، وعكسه e^*.

وبنفس الطريقة يمكن معالجة الأوربيتالات الجزيئية لمعرفة مخططاتها، التي تسمَّى مستويات الطاقة، إذا ما اعتبرنا الترتيب حسب طاقة الأوربيتالات المختلفة.

(ب) حالة جزيء PF_5:



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	5	2	1	3	0	3

وتختصر بالتحليل المماثل للحالة (أ) إلى:

$$\Gamma_\sigma = 2a_1' + a_2'' + e'.$$

والفسفور يمكنه استخدام d, p, s.

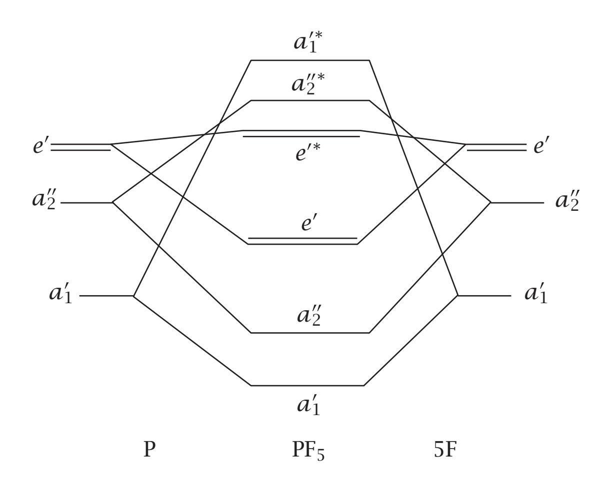
$2a_1'$	s, d_{z^2}
a_2''	p_z
e'	$(p_x, p_y), (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

spd^3 أو sdp^3

و

$$\Gamma_{\text{bond}} = 4a_1' + 2a_2'' + 2e'.$$

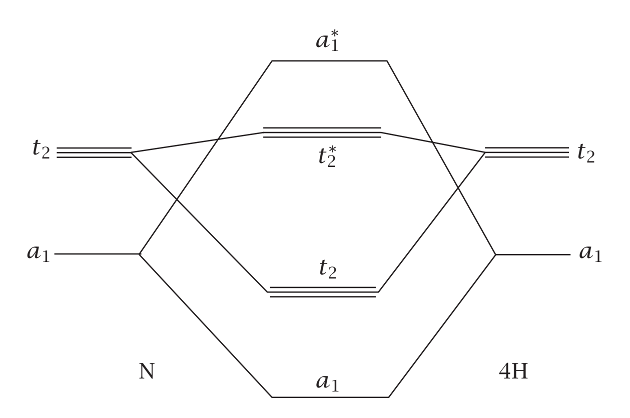
ويكون مخطط مستويات الجزيء كالتالي:



(أ) جزيء NH_3 يعالج بنفس طريقة PCl_3.
(ب) الكاتيون NH_4^+.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ_σ	4	1	0	0	2	$= a_1 + t_2$
Γ_{bond}	8	2	0	0	4	$= 2a_1 + 2t_2$

لذا:



تمارين

أوجد أنسب الأوربيتالات الذرية التي يمكن للذرة المركزية في الجزيئات التالية أن تستخدمها في تكوين أوربيتالات مهجنة، ثم ارسم مخطط المستويات في هذه الجزيئات:

(أ) جزيء BF_3 المثلثي المستوي.

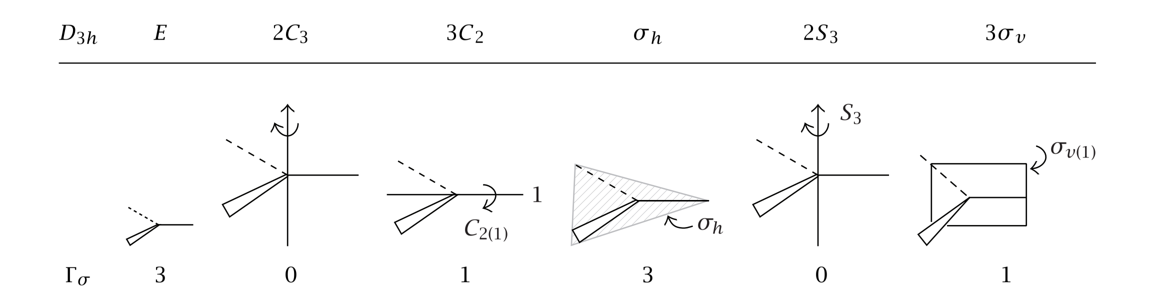
(ب) جزيء خامس فلوريد الفسفور PF_5 ذو الهرمين المعكوسين المشتركين في قاعدة مثلثية.

(ج) جزيء الأمونيا NH_3 الهرمي الشكل.

وأخيرًا:

(د) شق الأمونيوم الكاتيوني ذو شكل الهرم الرباعي الأوجه.

حل مختصر: (أ) BF_3 له التماثل D_{3h}، وبالرجوع إلى جدول السمات D_{3h} نوجد التمثيلة المزيدة للمتجهات الثلاثة:



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	3	0	1	3	0	1

وبتحليلها:

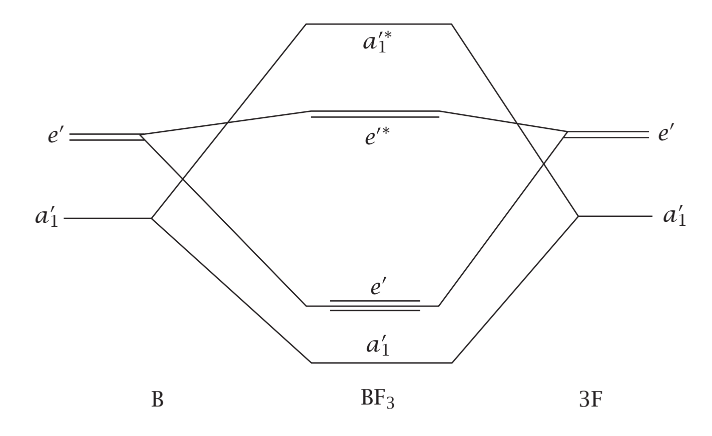
$$\Gamma_{\text{vectors}} = A_1' + E',$$

a_1'	s, d_{z^2}
e'	$(p_x, p_y), (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

وبالتالي تكون أنسب الأوربيتالات sp^2, sd^2, dp^2, d^3، ولعدم وجود أوربيتالات d متاحة على B، يكون أنسب الاحتمالات هو تهجين النوع sp^2.
والروابط حول ذرة البورون تتكون من متجهين؛ واحد sp^2 من B، وواحد موجه من ذرة الفلورين. ويكون بالتالي عدد متجهات الروابط الثلاثة هو 6؛ أي ضعف ما أوجدناه على ذرة البورون؛ لذا:

$$\Gamma_{\text{bond}} = 2a_1' + 2e'.$$

ثلاثة $a_1' + e'$ من البورون، وثلاثة $a_1' + e'$ من ثلاث ذرات F، ومنهما نوجد المخطط:



الخلاصة

تعلَّمنا أن عمليات التماثل لمجموعة نقطية ما يمكن تمثيلها بفئة من الأرقام العددية تسمَّى تمثيلة مجردة أو تمثيلة مزيدة، والتي تمثِّل تأثيرات عمليات التماثل على بعض الخواص الاتجاهية مثل المحاور الكارتيزية x، y، z أو xz أو R_x ... إلخ. كما أن استخدام نظرية المجموعات غالبًا ما يتضمن تكوين تمثيلة مزيدة، وهي مجموع عدد من التمثيلات المجردة في جدول السمات؛ لذا وجب تحليل هذه التمثيلة المزيدة إلى مكوناتها من تمثيلات مجردة، إما بمجرد النظر في بعض الحالات البسيطة أو باستخدام صيغة التحليل:

$$w_i = \frac{1}{h}\sum_{\text{classes}} (n x_R x_{\text{irr}}).$$

والتي عرفت مكوناتها من قبل في ص (٦٠).

(٤) طيف الأشعة تحت الحمراء IR، وإزاحة رامان Infrared Spectrum and Raman Shift

عندما تتفاعل الجزيئات الكيميائية مع الأشعة تحت الحمراء (الحرارة المستشعرة بالتعرض لضوء الشمس كمثال) تنتج حركات اهتزازية هي عبارة عن متجهات يمكن استنتاج تماثلها؛ ومن ثم يمكن معرفة ما إذا كانت هذه الاهتزازات ستظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء لها. وسنأخذ مثالًا بسيطًا لتوضيح الفكرة وأسلوب الاستنتاج.

الجزيئات الكيميائية يمكنها عمل ثلاثة أنواع من الحركات:

(أ) حركات انتقالية في اتجاهات x، y، z الممثلة في جداول السمات، وتماثلها بالتالي نعرفه من فحص هذه الجداول.

(ب) ثلاث حركات دورانية R حول المحاور، وأيضًا تماثلها معروف، ومجموع الحركات الانتقالية والدورانية في الجزيئات المتشعبة (غير الخطية) عددها 6. أما في حالة الجزيئات الخطية فهي خمس (ثلاثٌ انتقالية واثنتان فقط دورانيتان حول المحاور المتعامدة على الخط الواصل بين الذرات).

(ج) حركات اهتزازية تعتمد على عدد ذرات الجزيء نستنتجها بالمعادلة:

$$\begin{aligned} \text{Vib} &= 3N - 6, \\ &= 3N - 5. \end{aligned}$$

حسب شكل الجزيء. وN هي عدد الذرات، أما العدد 3 فهو يدل على إحداثيات كل ذرة (x, y, z). وفي حالة جزيء الماء فإن عدد الحركات الاهتزازية سيكون:

$$\text{Vib} = 3 \times 3 - 6,$$

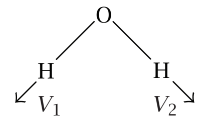
أي ثلاث حركات اهتزازية.

لكن هل هذه الاهتزازات، التي تسمَّى طريقة الاهتزاز mode of vibration، ستكون إيجابية في تفاعلها مع الأشعة تحت الحمراء فيظهر لها طيف يسمَّى طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء؟

هذا ما سنراه فيما يلي بصورة مبسطة يمكن تعميمها على أي جزيء فيما بعد.

وهنا سنتوقَّع الطيف نظريًّا بناءً على شكل هندسي متوقَّع للجزيء. ثم نناظر هذا الطيف بما هو مقيس معمليًّا. فإذا تطابق النظري مع العملي، فإن التركيب يكون كما توقعنا. والكيمياء التحليلية في مشمولها الأعم هي علم لا يهتم بقياس تركيزات المواد فحسب، بل أيضًا بمعرفة تكوينها الشكلي الهندسي.

(٤-١) الشد في روابط جزيء الماء



يمثله المتجهات V_1، V_2.

ونُجري عليها عمليات التماثل للمجموعة النقطية C_{2v} التي ينتمي إليها جزيء الماء؛ وذلك لتكوين تمثيلة.
وكما حدث سابقًا:

$$E\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_E = 2,$$

$$C_2^z\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{C_2^z} = 0,$$

$$\sigma_v^{xz}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{\sigma_v^{xz}} = 0,$$

$$\sigma_v^{yz}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{\sigma_v^{yz}} = 2,$$

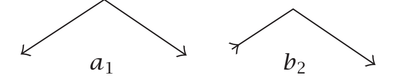
C_{2v}	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	
Γ_{vib}	2	0	0	2	$= a_1 + b_2$

بالنظر إلى جدول سمات C_{2v} سنجد أن اهتزازات الشد هي:

$$a_1 = 1 \quad 1 \quad 1 \;\; 1,$$

$$b_2 = 1 - 1 - 1 \;\; 1.$$

الأولى تامة التماثل، والثانية لها جنس التماثل b_2.
يمكن تمثيلهما بالصورة:



(٤-٢) الاهتزاز بين الروابط Deformation modes

هو حركة اهتزازية تقلل وتزيد من الزاوية بين الرابطتين، ويمثلها متجه ذو رأسين.

O
H H

هذا المتجه لن ينتقل من مكانه بفعل عمليات التماثل الأربع (عملية σ_v^{xz} أو C_2^z ستنقل النصف الأيمن مكان الأيسر وهكذا)؛ وبالتالي فإن هذا المتجه سيكون تام التماثل a_1. وعليه، توجد طريقة واحدة للاهتزاز المشوه للزاوية بين الروابط.

(٤-٣) تطبيق قواعد الاختيار Selection Rules

هذه القواعد تعتمد على تكامل لثلاث كميات نعبر عنها بتماثلها:

(أ) $\Psi_g = a_1$

الحالة الاهتزازية للجزيء قبل تفاعله مع الأشعة تحت الحمراء، وهي دائمًا تامة التماثل.

(ب) $\Psi_E = 2a_1 + b_2$

وهي طرق الاهتزازات المختلفة في جزيء الماء، والتي تم إيجاد تماثلها أعلاه.

(ج) مؤثر operator بنقل الحركة من Ψ_g إلى Ψ_E، ويسمَّى العزم المتردد بين القطبين Oscillating dipole moment ($\vec{\mu}$)، وله ثلاث مركبات في اتجاهات x، y، z:

$$\vec{\mu}_x \text{ و } \vec{\mu}_y \text{ و } \vec{\mu}_z$$

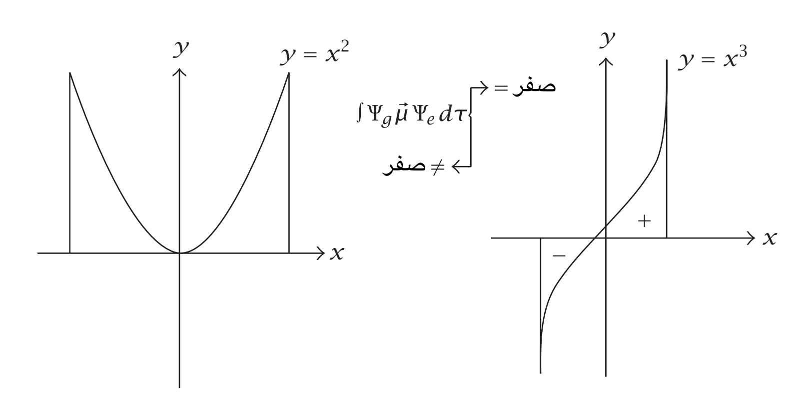
وتماثلها يشبه تماثل المحاور x وy وz.

وقاعدة الاختيار تقول لنا متى سيكون حاصل الضرب $\Psi_g\mu\Psi_E$ دالَّة تامة التماثل (a_1)، أو غير تامة التماثل (أي جنس تماثل آخر غير a_1). فإذا كان حاصل الضرب تام التماثل، فسيكون لتكاملها مساحة تحت المنحنى (انظر شكل ٣-٢)، ويظهر لطريقة الاهتزاز مساحة تحت منحنى الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء مثل:

Ψ_g	$= a_1$	1	1	1	1
μ_z	$= a_1$	1	1	1	1
Ψ_E	$= a_1$	1	1	1	1
$\Psi_g\mu_x\Psi_E$	$= a_1$	1	1	1	1

وعليه ستكون الاهتزازات من جنس a_1 نشطة في الطيف، أما الاهتزازات من النوع b_1 فستكون أيضًا نشطة؛ نظرًا لأنه توجد مركبة حركة مترددة $\vec{\mu}_y$ لها نفس نوع التماثل للحركة الاهتزازية b_1.

$\Psi_g(a_1)$	1	1	1	1
$\mu_y(b_2)$	1	−1	−1	1
$\Psi_E(b_2)$	1	−1	−1	1
$(\Psi_g\mu_y\Psi_E)$	1	1	1	1



تكامل دالة زوجية

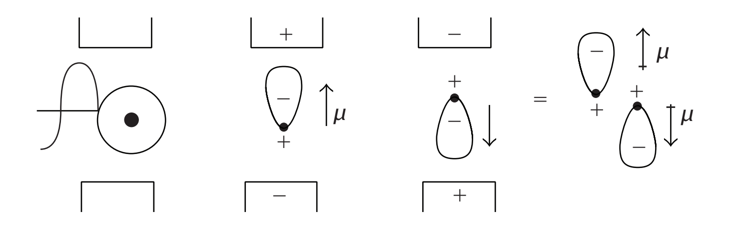
مساحتها لا تساوي صفرًا.

تكامل دالة فردية

فالمساحة أعلى محور x تتلاشى بجمعها
جبريًّا مع المساحة أسفل محور x،
والحصيلة هي مساحة = صفرًا.

شكل ٣-٢: تكامل الدالة الفردية وتكامل الدالة الزوجية.

يمكن تشبيه $\vec{\mu}$ بالصورة الآتية، وهي تفاعل الضوء المتردد وكأنه مكثف متردد الإشارة (±)، مع توزيع متماثل للشحنة الإلكترونية:



لذلك يسمى $\vec{\mu}$ بالعزم المتردد بين القطبين.

(٤-٤) إزاحة رامان

وهي نوع من القياسات يعبر عن تشتت الضوء المرئي عندما يتفاعل مع الجزيء ليزاح الضوء المتشتت عن الضوء الساقط على الجزيء بمقدار يساوي قدر الطاقة الضوئية اللازمة لعمل الحركة الاهتزازية.

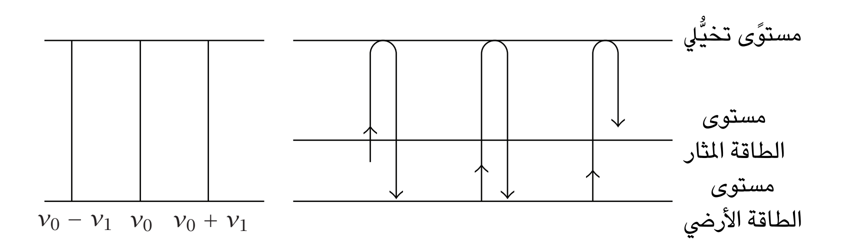
وبنفس طريقة الأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة نشاط أثر رامان على جزيء الماء، وذلك بأن يحل المؤثر α_{ij} محل $\vec{\mu}$.

وα_{ij} لها ست مركبات، هي: α_{xy}، α_{xz}، α_{xx}، α_{yy}، α_{zz}، α_{yz}. وتُعبر عن مدى سهولة تتبع حركة الإلكترونات على الجزيء نتيجة تأثير المركبة الكهربية للأشعة الضوئية. وتسمَّى مؤثر الاستقطابية، وجنس تماثلها هو نفسه جنس تماثل xy، xz، yz، xx، yy، zz، وأي مركبة أخرى في جداول السمة مثل $x^2 \pm y^2$؛ وعليه، فإن الحركات الثلاث الاهتزازية لجزيء الماء، وهي $2a_1 + b_2$، ستكون أيضًا نشطة، وتظهر في أطياف رامان لجزيء الماء كما في الجدول:

	IR, cm^{-1}	Raman, cm^{-1}*	
b_2 (str)	3756	3756	(غير مستقطبة)
a_1 (str)	3657	3657	(مستقطبة)
a_1 (bending)	1595	1595	(مستقطبة)

* طريقة الاهتزاز (a_1) لا تغير من استقطاب الضوء.

وبالرغم من ظهور كل الاهتزازات في كلٍّ من طيف الأشعة تحت الحمراء وإزاحة رامان، فإن رامان تقدِّم معلومة مفيدة عن نوع الاهتزازة؛ وهي خاصية الاستقطاب للضوء. فكل الحركات الاهتزازية ذات جنس التماثل التام لا تغير من استقطابية الضوء الساقط على الجزيء، ويطلق على هذه الحركات الاهتزازية خاصية مستقطبة، وكل ما عداها يكون غير مستقطب. وللاستزادة في المعلومات المتخصِّصة يمكن للقارئ الرجوع إلى المراجع في هذا الموضوع، والمذيَّل بها هذا الكتاب.



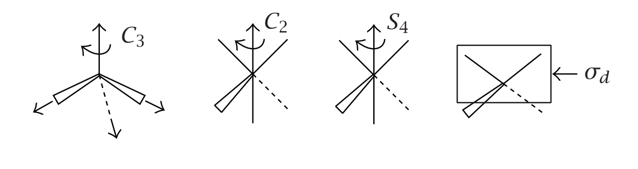
شكل ٣-٣: إزاحة الضوء في أطياف رامان.

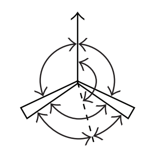
تفاعل الضوء المرئي مع الجزيئات:

(أ) تفاعل مرن: الطول الموجي للضوء الساقط = الطول الموجي للضوء المشتت
(ب) تفاعل غير مرن:

(١) الطول الموجي المشتت (يحمل طاقة أقل) أطول من الساقط، ويسمى إزاحة ستوك Stokes Shift.
(٢) الطول الموجي المشتت (ذو الطاقة الأكبر) أقصر، ويسمى إزاحة معكوس ستوك Anti-Stokes.

تمرين محلول: أثبت النتائج التالية لطيف الاهتزاز لشد مجموعات CO لمتراكب رباعي كربون النيكل $Ni(CO)_4$، وله شكل رباعي أوجه:





T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ_{str}	4	1	0	0	2	$= a_1 + t_2$
Γ_{ben}	6	0	2	0	2	$= a_1 + E + t_2$

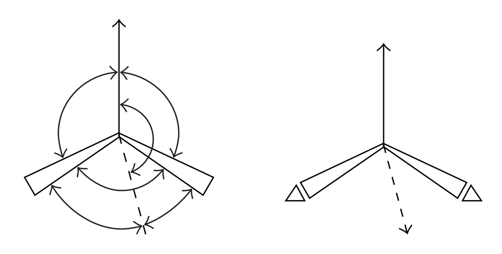
تماثل أو طريقة الاهتزاز	IR	R	
a_1	−	+	(مستقطبة)
e	−	+	(غير مستقطبة)
t_2	+	+	(غير مستقطبة)

ويلاحظ من هذه النتائج أهمية قياسات رامان المكملة لقياسات طيف الأشعة تحت الحمراء؛ حيث يظهر طيف IR حزمة امتصاص واحدة بينما رامان ثلاث حزم، إحداها مستقطبة للضوء (a_1).

الحل المختصر: نبدأ بإثبات النتائج المعطاة؛ وذلك بتحليلها باستخدام المعادلة:

$$w_i = \frac{1}{h}\sum_{\text{classes}} (n x_{\text{red}} x_{\text{irr}})$$

حيث $h = 24$.



شكل ٣-٤: التقوس في الروابط يمثَّل بأسهم ذات رأسين وعددها 6، والشد في الروابط وعددها 4.

ثم نطبق قواعد الاختيار:

$$IR(\Psi_i \mu \Psi_g),$$

$$R(\Psi_1 \alpha \Psi_g).$$

ولتطبيق قواعد الاختيار يُلاحَظ أنه في حالة ضرب

$$\Psi_{a_1} * \mu_{(x,y,z)} * \Psi_{t_2}$$

نجد أن $t_2 * t_2$ ينتج عنها التمثيلة:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$t_2 * t_2$	9	0	1	1	1

والتي يجب تحليلها باستخدام المعادلة لمعرفة ما إذا كانت تحتوي على a_1، وفي هذه الحالة تكون نشطة إذا احتوت على a_1. ونلاحظ أن $\mu_{(x,y,z)}$ لها التماثل t_2 أيضًا.

قائمة لبعض جداول السمة للمجموعات ذات النقطة

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	yz, zx
A_u	1	1	−1	−1	x	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$\left(x^2 - y^2, xy\right), (yz, zx)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	(x,y), (R_x,R_y)	(yz, zx)

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	zx
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_{1'}$	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
$A_{2'}$	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(xy)	(x^2-y^2, xy)
$A_{1''}$	1	1	1	−1	−1	−1		
$A_{2''}$	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x,R_y)	(yz, zx)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_{2'}$	$2C_{2''}$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_{2'}$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x,y) ,(R_x,R_y)	(yz,zx)

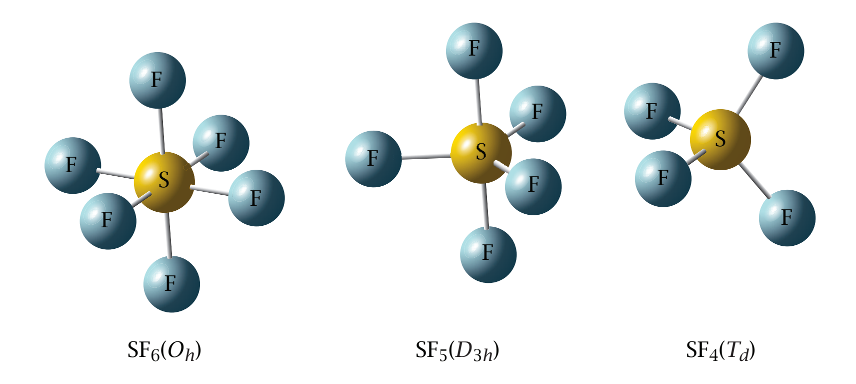
D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x,R_y)	$\left(x^2-y^2, xy\right)$ (yz,zx)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x,y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_{2'}$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x,y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		$\left(x^2-y^2, xy\right)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	(R_x,R_y)	(yz,zx)

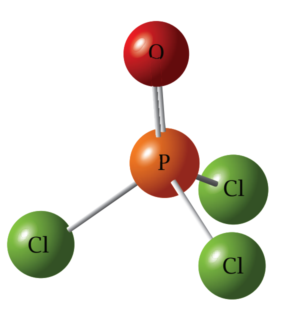
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x,R_y,R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x,y,z)	(xy,yz,zx)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2\,(=C_4{}^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$\left(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2\right)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	$\left(R_x, R_y, R_z\right)$	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

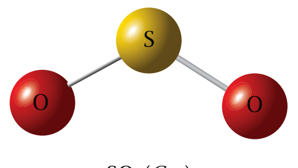
بعض الأشكال الهندسية المجسمة لبعض الجزيئات الكيميائية



$SF_6(O_h)$ $SF_5(D_{3h})$ $SF_4(T_d)$



$POCl_3(C_{3v})$



$SO_2(C_{2v})$

معجم المصطلحات وفهرس

بعض المراجع العلمية

(1) F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory,* Wiley Interscience, N.Y., 3rd Ed., 1990.

(2) D. S. Schonland, *Molecular Symmetry,* Van Nostrand, London, 1965.

(3) L. H. Hall, *Group Theory and Symmetry in Chemistry,* Mc Graw-Hill, N.Y., 1969.

(4) P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips, *Tables for Group Theory,* Oxford Press, 1970.

(5) G. Davidson, *Introductory Group Theory for Chem,* Applied Science, London, 1971.

(6) H. H. Jaffe, and M. Orchin, *Symmetry in Chemistry,* John Wiley, N.Y., 1965.

(7) M. Orchin, and H. H. Jaffe, *Symmetry, Orbitals, and Spectra,* Wiley Interscience, N.Y., 1971.

(8) K. F. Purcell, and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry,* Holt-Saunders International Edition, 1977.

(9) D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy,* Oxford University Press, N. Y., 1989.

(10) Many outside Links on the Internet, 2014.

الأستاذ الدكتور محمد صبري أحمد عبد المطلب: أستاذ الكيمياء المتفرغ بكلية العلوم جامعة عين شمس. حاصل على جائزة الدولة التقديرية في العلوم الأساسية عام ٢٠١٣، ووسام العلوم والفنون من الطبقة الأولى (مرتين) عامَيْ ٢٠١٤ و١٩٨٥، وجائزة الدولة التشجيعية في الكيمياء عام ١٩٨٤؛ وذلك تقديرًا لإسهاماته العلمية المتميزة في مجالات الكيمياء الضوئية وعلوم الأطياف والنانوتكنولوجيا والكيمياء الشمسية والبيئة، ولبناء مدرسة علمية منتشرة في العديد من الجامعات والمؤسسات البحثية الوطنية، وتأسيس مركز الطاقة الضوئية ومعامل النانوتكنولوجيا الضوئية والشمسية بجامعة عين شمس، ولدوره في تعميق أواصر العلاقات الدولية بتنظيم ورئاسة مؤتمرات عديدة منذ عام ١٩٩١ في مجال الكيمياء الضوئية والطاقة الشمسية والبيئة، ولمشاركته في العديد من المشروعات البحثية التطبيقية بتمويل من السوق الأوروبية المشتركة وأكاديمية البحث العلمي المصرية وصندوق الشراكة المصرية-الأمريكية.

تخرَّج في كلية العلوم جامعة عين شمس عام ١٩٦٦ بتقدير ممتاز مع مرتبة الشرف الأولى، وحصل على الدكتوراه في الكيمياء الطيفية عام ١٩٧٣ من جامعة فريدريش شيلر بألمانيا.